DISSERTATIONEN

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

WESTFÄLISCHEN WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU MÜNSTER

IN

REFERATEN

HEFT 121

ASCHENDORFFSCHE VERLAGSBUCHHANDLUNG
MÜNSTER WESTFALEN

issertaties
ünster
~86 1987

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554807_0050

DISSERTATIONEN

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

WESTFÄLISCHEN WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU MÜNSTER

IN

REFERATEN

HEFT 121

ASCHENDORFFSCHE VERLAGSBUCHHANDLUNG
MÜNSTER WESTFALEN

(C) Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität
Münster Westfalen, 1987
Printed in Germany

Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die des Nachdrucks, der tontechnischen Wiedergabe und der Übersetzung. Ohne schriftliche Zustimmung des Verlages ist es auch nicht gestattet, dieses urheberrechtlich geschützte Werk oder Teile daraus in einem photomechanischen oder sonstigen Reproduktionsverfahren oder unter Verwendung anderer, wie z.B. elektronischer, hydraulischer, mechanischer usw. Systeme zu verarbeiten, zu vervielfältigen und zu verbreiten.

Druck: Drucktechnische Zentralstelle
der Westfälischen Wilhelms-Universität
Münster Westfalen, 1987

Verlag: Aschendorff, Münster Westfalen

ISBN 3-402-04827-2.

INHALT DES 121. HEFTES

1. HERMANN WINNER: Dynamik von Domänenwänden in metallischen Ferromagnetika 1

2. REINHARD FREKERS: Stoßparameterabhängige L-Schalen-Ionisierung der Stoßsysteme Kr-Kr und Xe-Xe bei Einschußenergien von 0.7 - 2.5 MeV 3

3. ACHIM KRAUSS: Untersuchung der D+D, ^{3}He+D und ^{3}He+^{3}He Fusionsreaktionen bei thermischen Energien 5

4. SIGURD ECKHARD BEINBORN: Präparative Untersuchungen an Germanium-Kohlenstoff-Systemen 7

5. KLEMENS ERPENSTEIN: Tellur(IV)- und Tellur(II)-Iod-Verbindungen. Synthesen, Röntgenstrukturanalysen und spektroskopische Untersuchungen 9

6. ULRICH APPEL: Regioselektive Funktionalisierung nichtaktivierter C-H-Bindungen in Steroiden 11

7. PETRA FIEGENBAUM: Neue Organo-Molybdän-Reagenzien für organische Synthesen 13

8. MARTIN GOSMANN: Synthese vinylog aufgeweiteter Porphyrine mit ungewöhnlichen Eigenschaften 15

9. HORST HINTZE: Mechanistische Studien zur thermischen und homogen-katalysierten Dehydrierung von 1,4-Cyclohexadien 17

10. MATTHIAS KREUZER: Clycosylfluoride - Neue Methoden zur Darstellung und Anwendung in der Glycosidsynthese 19

11. CHRISTIAN LAUE: I. Zur Synthese des Antibiotikums Resistomycin aus Anthrachinonen sowie Untersuchungen zu einer analogen Biosynthese
II. Inhaltsstoffe von Botrytis cinerea 21

12. HOLGER MOHN: Wege zu enantiomerenreinen Modellverbindungen des Thromboxan A_2 23

13. JÜRGEN ROSCHE: Mehrstufenreaktionen mit aktivierten Butadienen 25

14. HELMUT STEGT: Synthesen C-verzweigter Kohlenhydrate durch elektrophile Addition an Enolaten von Ulosen 27

15. HARTMUT WIEDEMANN: Darstellung und Reaktionen neuer 1-Molybdäna-buta-1,3-diene 29

16. HUBERT WILBERS: α-Alkylierung von α-Aminodesoxy-kohlenhydrat-ulosen - ein neuer Syntheseweg zu verzweigten Antibiotikazuckern 31

17. SUSANNE BILLICH: Klonierung des Fettsäurebindungsproteins aus Rinderherz 33

18. PETER STEGGER: Elektronenspinresonanzuntersuchungen an paramagnetischen Eisen(III)-Defekten in α-Quarz 35

19. WOLFGANG WIEDEY: Untersuchungen zum Metabolismus der Enantiomere des Ifosfamid 37

20. ROLAND WITTMANN: Bildung und Nachweis von Amadori- und Heyns-Umlagerungsprodukten in Lebensmitteln 39

21. JOACHIM DEGWERT: Klonierung, phänotypische Charakterisierung und Analyse der Effektorfunktionen von antigenspezifischen T Suppressor Lymphozyten 41

22. DOINA SCHULZE: Monoklonale Antikörper gegen tumorassoziierte Antigene 43

23. INGRID BRINKMEIER: Petrographie, Stratigraphie und Paläogeographie der Breccien- und Grobklastika-führenden Serien der Bündner-Schiefer-Serie am NW-Rand des Tauernfensters (Tirol/Österreich) 45

24. ERNST-WERNER HOFFMANN: Geochemische und hydrochemische Untersuchungen an Sedimenten und Grundwässern im Einflußbereich einer Deponie 47

25. MANFRED RICHTER: Die Tektonik des Turon bei Lengerich/Westf. als Ergebnis einer neu entwickelten photometrischen Untersuchungsmethode zur Feinstratigraphie 49

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Münster

Referent: Prof. Dr. L. Storm
Korreferent: Prof. Dr. W. Hampe

Dynamik von Domänenwänden in metallischen Ferromagnetika

von Hermann Winner

Die Dynamik von Domänenwänden wurde an Rahmeneinkristallen aus Silizium-Eisen sowie an Bandringkernen aus polykristallinem Si-Fe und amorphen Metallen untersucht. Diese Proben wurden mit vorgegebener Flußrate ummagnetisiert. Neben der Messung der Magnetisierungskurven führte vor allem die Messung der Kleinsignalimpedanz während des Ummagnetisierungsvorgangs zu aufschlußreichen Ergebnissen. Durch die Entwicklung eines den experimentellen Gegebenheiten angepaßten Signalerfassungs- und Signalverarbeitungssystems wurde es möglich, daß zusammen mit herkömmlicher Lock-in Technik die Beweglichkeit der Domänenwände in einem Bereich von fast fünf Dekaden der Ummagnetisierungsrate untersucht werden konnte.

Bei Rahmeneinkristallen (2,4 bis 6,1% Si, ca. 0,3 mm dick), die von einer einzelnen sich um den ganzen Rahmen erstreckenden 180°-Domänenwand ummagnetisiert werden, stimmt die Wandbeweglichkeit in einem mittleren Wandgeschwindigkeitsbereich von 0,1 bis 10 mm/s mit der Standardwirbelstrombeweglichkeit für eine starre Wand überein. Bei kleineren Geschwindigkeiten ist die Wandbeweglichkeit vermindert, da die Bewegung der tatsächlich flexiblen Wand wegen der Dominanz der durch Kristalldefekte verursachten trockenen Reibung nicht mehr kohärent abläuft. Bei sehr hohen Ummagnetisierungsraten wird die Bewegung von zwei gewölbten 180°-Wänden beobachtet. In Übereinstimmung mit den Berechnungen von Bishop steigt die Verlustarbeit nur noch proportional zur Quadratwurzel der Wandgeschwindigkeit. Die Anpassung der Theorie an die Messungen erfordert einen etwa doppelt so großen Wert für die spezifische Wandenergie, wie er aus statischen Experimenten bekannt ist.

Aus der an einem Bandringkern gemessenen Kleinsignalimpedanz kann das Wandflächen-Beweglichkeits-Produkt der simultan an der Ummagnetisierung teilnehmenden Wände als Funktion der Magnetisierungsfrequenz bestimmt werden. Diese Meßgröße erlaubt eine detailliertere Beurteilung der magnetischen Eigenschaften, ohne daß eine spezielle Präparation, z.B. der Oberfläche, nötig wäre. Mit Hilfe der Kleinsignalimpedanzmessung konnte erstmals die Einstellung des Gleichgewichtswerts der simultan irreversibel bewegten Wandfläche beobachtet werden.

Durch die gleichzeitige Messung der Gleich- und Wechselkomponenten der Flußrate und des Feldes kann experimentell eine Trennung der Ummagnetisierungsverluste in dynamische Verluste und Hystereseverluste für eine gegebene Magnetisierungsfrequenz vorgenommen werden. Diese erstmals definierte und angewendete Methode erlaubt auch, den Hystereseverlust als Funktion der Magnetisierungsfrequenz zu messen. An Rahmeneinkristallen mit einer von der Magnetisierungsrate unabhängigen Bereichsstruktur wurde eine konstante Hystereseverlustarbeit gemessen, obwohl das Verhältnis zwischen dynamischen und Hystereseverlusten von 0,1 bis 5 variierte. Bei den Bandringkernen vergrößert sich mit steigender Magnetisierungsrate die Wandfläche der simultan irreversibel bewegten Wände. Durch diesen Zuwachs wird die Zunahme der dynamischen Verluste verringert. Allerdings nehmen dann auch Wände, die einer stärkeren trockenen Reibung unterliegen, am Magnetisierungsprozeß teil. Dadurch wird der Hystereseverlustanteil erhöht. Dieses Verhalten wurde erstmals durch Messungen bestätigt.
Die magnetische Orientierungsnachwirkung durch interstitiell gelösten Kohlenstoff in Silizium-Eisen führt zu einer Stabilisierung der Bindung einer Domänenwand an ihre Ruhelage. Dies führt zur Desakkommodation der Suszeptibilität. Zur Analyse der isothermen Desakkommodation wird ein Verfahren verwendet, das es gestattet, die Zeitkonstantenverteilung von Prozessen mit Kinetik erster Ordnung durch eine Deconvolution aus der Zeitfunktion der Reluktivität zu bestimmen. Ohne weitere Annahmen über die Verteilungsfunktion wird diese mit einer definierten Auflösung berechnet. Die Auswirkungen der zeitlichen Begrenzung und der Fehler der Reluktivitätsmessung auf die berechnete Zeitkonstantenverteilung können angegeben werden. Die Messungen an vier Silizium-Eisen Proben mit unterschiedlichem Siliziumgehalt wurden so mit diesem Verfahren hinsichtlich der Aktivierungsenergien der Relaxationsprozesse ausgewertet. Neben den schon bekannten Nachwirkungsprozessen, die von Fe-(C)-Fe- (bei 0,85 eV) und Fe-(C)-Si-Plätzen (bei 0,93 eV) ausgehen, konnte ein dritter Prozeß bei 1,07 eV gefunden werden, der auf Si-(C)-Si-Zwischengitterplätze zurückgeführt werden muß.
Neben der zeitlichen Entwicklung der Wandstabilisierung wurde auch der Einfluß der Orientierungsnachwirkung auf die Bewegung einer Domänenwand in einem Rahmeneinkristall untersucht. Zusätzlich zur Wirbelstromdämpfung tritt eine Nachwirkungsdämpfung auf, die bei geeigneten Versuchsbedingungen zu einer starken Änderung der Kleinsignalimpedanz führt, wobei sogar in Übereinstimmung mit Berechnungen eine negative differentielle Wandbeweglichkeit nachgewiesen werden konnte.

(Tag der Promotion: 10.02.1987)

Aus dem Institut für Kernphysik der Universität Münster
Referent: Prof. Dr. R. Santo
Korreferent: Prof. Dr. C. Rolfs

Stoßparameterabhängige L-Schalen-Ionisierung der Stoßsysteme Kr-Kr und Xe-Xe bei Einschußenergien von 0.7 - 2.5 MeV

von Reinhard Frekers

Bei Schwerionen-Atom-Stößen ist eine detaillierte Beschreibung der L-Schalen Ionisierung äußerst komplex, da im Gegensatz zur K-Schale eine Vielzahl von Molekülorbitalen am Ionisierungsprozeß beteiligt sein können. Erste Hinweise über den möglichen Lochtransfer in die L-Schale lassen sich aus Messungen der totalen L-Ionisierungsquerschnitte und der Stoßparameterabhängigkeit der L-Lochproduktion gewinnen.
Für das System Kr-Kr konnte bereits gezeigt werden (Shanker et al. J. Phys. B: At. Mol. Phys. 17 1353 1984), daß die Ionisierung der L-Schale bei hohen Projektilenergien hauptsächlich über die $4f\varphi$-$4f\delta$-$4f\pi$-$4f\sigma$ Rotationskopplung erfolgt. Es blieb jedoch eine Reihe von Fragen offen, die der Anlaß dazu waren, die Stoßparameterabhängigkeit der L-Lochproduktion in den Stoßsystemen Kr-Kr und Xe-Xe zu untersuchen.

Die Experimente wurden an einem rezirkulierenden Gastarget durchgeführt. Bei Projektileinschußenergien zwischen 711 keV und 2490 keV konnte die mit einem Si(Li)-Detektor nachgewiesene Röntgenstrahlung in Koinzidenz mit den unter verschiedenen Streuwinkeln gestreuten Schwerionen vermessen werden. Die gestreuten Teilchen wurden mit gekühlten handelsüblichen Oberflächensperrschichtzählern nachgewiesen. Alle Spektren (Energiespektren des Si(Li)-Detektors und der Teilchenzähler sowie der Zeitspektren) wurden in einem 3-Parameter-Listemodebetrieb aufgenommen.

Ein weiterer gesetzter Schwerpunkt der Arbeit lag in einer exakten theoretischen Beschreibung der L-Ionisierung. Bei den theoretischen Rechnungen, die auf der Basis eines gekoppelten Differentialgleichungssystems durchgeführt wurden, konnte erstmals die volle Bahnkurve für ein abgeschirmtes Streupotential

als auch die volle R-Abhängigkeit der MO-Energien und der Radial- bzw. Rotationsmatrixelemente berücksichtigt werden. Die sich aus dem Experiment ergebenen L-Lochproduktionsraten wurden mit Lösungen einer adiabatischen 7-Zustandsrechnung mit Loch im $1\varphi_u$-Mo ($1\varphi_u$-$1\delta_u$-$4\pi_u$-$3\pi_u$-$2\pi_u$-$4\sigma_u$-$3\sigma_u$) verglichen. Eine Übereinstimmung konnte nur für große Stoßparameter erzielt werden, während bei kleinen Stoßparametern erhebliche Unterschiede in der Höhe des kinematischen Maximum zu beobachten sind. Diese an beiden Stoßsystemen festgestellten Unterschiede können als eine vom Abstand der dichtesten Annäherung abhängige Erhöhung der Schwerionenfluoreszenzausbeute relativ zur protoneninduzierten Fluoreszenzausbeute ω_L(p-Z) interpretiert werden. Eine Erhöhung der Fluoreszenzausbeute bei Schwerionenstößen kann durch Mehrfachionisation der M- und N-Schale hervorgerufen werden, wobei die Lochkonfiguration in der M-Schale einen wesentlichen Einfluß auf die Fluoreszenzausbeute zu besitzen scheint.
Sowohl die in dieser Arbeit vermessenen L-Lochproduktionsraten am Kr-Kr System als auch die früheren Messungen von Shanker et al. haben gezeigt, daß bei Einschußenergien $\geq$ 2.0 MeV ein Auffüllen des von der Theorie vorhergesagten Tals zwischen dem adiabatischen und kinematischen Maximum zu beobachten ist. Anhand der theoretischen Beschreibung der totalen L-Ionisierungsquerschnitte für die Stoßsysteme Kr-Kr und Xe-Xe (Schulze, Dissertation Institut für Kernphysik 1987) konnte festgestellt werden, daß eine zufriedenstellende Beschreibung nur dann möglich ist, falls weitere Orbitale, die aus der M-Schale der separierten Atome stammen ($4\sigma_u$, $2\pi_u$, $3\pi_u$, $1\delta_u$), berücksichtigt werden. Die Lochangebote dieser Zustände sind niveauspezifisch und hängen exponentiell von der Geschwindigkeit ab. Überträgt man diese Ergebnisse auf die L-Lochproduktionsraten, so läßt sich das Auffüllen des Tals zwischen diabatischem und kinematischem Maximum für das Stoßsystem Kr-Kr mit $E_{lab} \geq 2.5$ MeV als ein zusätzlicher Transfer von Löchern aus dem $1\delta_u$-MO in die L-Schale der separierten Atome erklären.

Tag der Promotion: 27. Januar 1987

Aus dem Institut für Kernphysik der Universität Münster
Referent: Prof. Dr. C. Rolfs
Korreferent: Priv.-Doz. Dr. H.P.Trautvetter

Untersuchung der D+D, ^{3}He+D und ^{3}He+^{3}He Fusionsreaktionen bei thermischen Energien

von Achim Krauss

Zum genauen Verständnis der energieerzeugenden Mechanismen im Sonneninneren und auch zur Begründung der Konstruktionsmerkmale eines zukünftigen Fusionsreaktors ist es wichtig, die Reaktionsraten der ^{3}He+^{3}He, D+D und ^{3}He+D-Reaktionen bis herunter in den thermischen Energiebereich (T=15 bzw. 10 Mill. Kelvin) zu kennen.

Bei diesen Energien (keV-Bereich) liegen die zu erwartenden Wirkungsquerschnitte im nb-Bereich und darunter. Die Messung solch geringer Wirkungsquerschnitte verlangt eine Reihe von Grundforderungen an das Experiment: Hohe Ionenströme bei tiefen Energien ($\leq$100 keV), große Raumwinkel der Teilchendetektoren, sowie Langzeitstabilität des gesamten Aufbaus. Am Dynamitron-Tandem-Labor in Bochum wurde deshalb ein 100 kV-Beschleuniger aufgebaut, der analysierte Teilchenströme von 1 mA sowohl für Protonen als auch für Helium liefert. Zur Durchführung des Meßprogramms wurde eine Targetkammer mit ausgedehntem Gastargetbereich entwickelt, in die 6 großflächige (450 mm^2) Teilchendetektoren unter geringem Abstand zur Strahlachse (9 mm) montiert werden können. Jeweils zwei dieser Detektoren stehen sich direkt gegenüber.

In diesem Aufbau konnten die Anregungfunktionen und die absoluten Wirkungsquerschnitte der D+D und ^{3}He+D-Reaktion herunter bis zu E_{CM} = 3 und 7 keV vermessen werden. Winkelverteilungen beider Reaktionen wurden mit einer Jet-Version des Gastargets bis zu E_{CM} = 7.5 und 15 keV gemessen. Aus Polynom-Fits an den Verlauf des astrophysikalischen S(E)-Faktors ließen sich die relevanten Faktoren S(0), S'(0) und S''(0) angeben.

Die Anregungsfunktion der ^{3}He+^{3}He-Reaktion wurde sowohl am 350

kV-Beschleuniger in Münster, als auch am 100 kV-Beschleuniger in Bochum, im Energiebereich E_{CM} = 17.9 - 342.5 keV vermessen. Der absolute Wirkungsquerschnitt dieser Reaktion konnte bei zwei verschiedenen Energien (E_{CM}=170 und 49 keV) ermittelt werden. Zur Umgehung des Untergrundproblems durch die Protonen der ^{3}He+D-Reaktion (D_2 im ^{3}He-Targetgas) wurde die Anregungsfunktion der ^{3}He+^{3}He-Reaktion durch Messen von Proton-Proton-Koinzidenzen bestimmt. Der kosmische Untergrund konnte durch die Verwendung eines Szintillationszählers, der die gesamte Meßkammer umgab und in Antikoinzidenz zu den Teilchenzählern gemessen wurde, unterdrückt werden. Zusätzlich wurde die gesamte Meßapparatur und die Elektronik durch Faraday-Käfige gegen elektromagnetische Störsignale abgeschirmt. Die gesamte Störsignalrate betrug so weniger als 1 ct/200h gegenüber einer Signalrate von 1 ct/10h, bei der tiefsten gemessenen Energie. Der so gemessene Verlauf des astrophysikalischen S(E)-Faktors erlaubt eine Bestimung der Reaktionsrate direkt im thermischen Energiebereich der Sonne.

Im Energiebereich E_{CM} = 16.2 -27.1 keV wurden zusätzlich obere Grenzen einer möglichen resonanten Reaktionsausbeute bestimmt. Eine Resonanz in diesem Bereich könnte das solare Neutrinoproblem erklären. Die ermittelten oberen Grenzen der betreffenden Reaktionsstärke $\omega\gamma$ machen die Existenz dieser Resonanz sehr unwahrscheinlich und setzen um den Faktor 30 strengere Limits als in einer früheren Arbeit.

(Tag der Promotion: 10. 2. 1987)

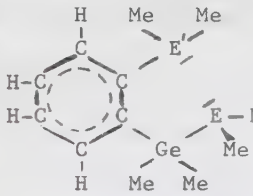
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Münster
Referent: Prof. Dr. J. Grobe
Korreferent: Prof. Dr. R. Mattes

Präparative Untersuchungen an Germanium-Kohlenstoff-Systemen

von Sigurd Eckhard Beinborn

Die Zielsetzungen dieser Arbeit waren:

a. die Erzeugung und Charakterisierung von Germaethenen und deren Folgeprodukte mit Abfangreagenzien;
b. die Erweiterung der Klasse der "Alternativ-Liganden" um Vertreter des Typs



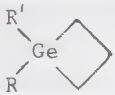
(L)

E,E' = N, P, As

und die Synthese ihrer $M(CO)_4$-Komplexe (M = Cr, Mo, W)

Zu a.:

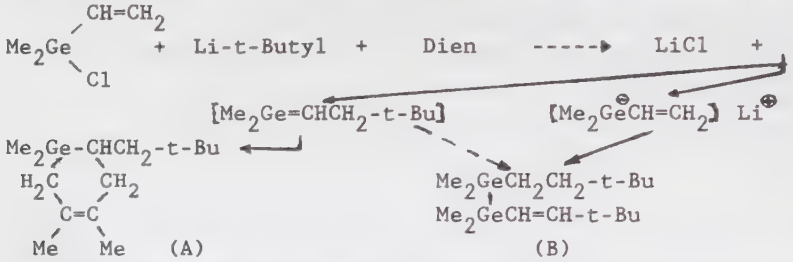
In Anlehnung an bewährte Verfahren der Organosiliciumchemie sollte zunächst die Pyrolyse von Germetanen



mit kleinen Substituenten am Germanium untersucht werden. Für die Synthese dieser Verbindungen in ausreichenden Mengen (>100 g) gibt es bislang kein erfolgreiches Verfahren. Als Schlüsselverbindung kann 1,1-Dihalogermetan angesehen werden. Die Cyclisierung der 3-Halogenpropylvorstufe $X_2Ge(X)$-$CH_2CH_2CH_2X$ mittels Grignardreaktion wurde in vielfältiger Variation untersucht und führte in keinem Fall zur Zielverbindung. Die für große Reste R, R' erfolgreiche Cyclisierung mit Alkalimetallen (Na, K) erfordert den Schutz von zwei Halogenfunktionen am Germanium. Mit der in der Silicium-

chemie üblichen Dimethylaminoschutzgruppe konnte die Vorstufe $(Me_2N)_2Ge(X)CH_2CH_2CH_2X$ in guten Ausbeuten erhalten werden. Bisdimethylaminogermetan konnte nach umfangreichen Optimierungsarbeiten in geringsten Ausbeuten (<1%) erhalten werden. Der Aufwand für die Abtrennung von Neben- und Folgeprodukten schließt die präpartive Nutzung dieser Methode aus.

Die Ge=C-Zwischenstufe ließ sich dagegen durch folgende Reaktionsfolge in Form des Abfangproduktes mit 2,3-Dimethylbutadien (A) nachweisen (Ausbeute 5%):



Die Bildung des Hauptproduktes (60%) (B) gibt hinsichtlich des gesättigten CH_2CH_2t-Bu-Substituenten derzeit noch Rätsel auf, ist aber durch Umsetzungen von analogen Divinylsilanen mit t-BuLi mehrfach experimentell belegt.

zu b.

Die Erfahrungen mit Organogermanium-Verbindungen wurden für Synthesekonzepte zur Darstellung von Alternativ-Liganden (L) genutzt. Der "Halbligand" $(2\text{-}ClC_6H_4)GeMe_2NMe_2$ reagiert bei weiteren Umsetzungen über die schwache Ge-E-Bindung (E = N, As) zu Digermanen und weiteren Produkten ab. Die Trennung dieser Gemische war aufgrund der thermischen Labilität und der Hydrolyseempfindlichkeit nur unvollständig möglich.

Erhebliche Entwicklungsarbeit wurde in das Verfahren der Salzschmelzemethylierung von Tetrachloriden MCl_4 (M= Si, Ge, Sn) mit $Na(AlCl_3Me)$ investiert. Die Tetramethylverbindungen MMe_4 sind mittels dieses Verfahrens im 500g-Maßstab in praktisch quantitativer Ausbeute einfach darstellbar.

Tag der Promotion: 18.12.1986

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Münster

Referent: Prof. Dr. B. Krebs

Korreferent: Priv.-Doz. Dr. G. Henkel

Tellur(IV)- und Tellur(II)-Iod-Verbindungen

Synthesen, Röntgenstrukturanalysen und spektroskopische Untersuchungen

von Klemens Erpenstein

Die Stereochemie von Chalkogen(IV)- und Chalkogen(II)-Halogen-Verbindungen wird durch freie Elektronenpaare am Zentralatom beeinflußt. Das Interesse für diese Verbindungen führte zu zahlreichen Verbindungen mit unerwarteten Molekülstrukturen. Die Zahl der reinen Tellur(II)-Halogen-Verbindungen blieb trotz intensiver Forschung jedoch gering. In dieser Arbeit wurden Reaktionssysteme des Tellur(IV)iodids in organischen Solventien untersucht. Dabei wurden die Bedingungen so gewählt, daß neben Tellur(IV)-Iod-Verbindungen auch Verbindungen des Tellur(II) entstehen.

Bei der Reaktion von Tellurtetraiodid mit Nickeliodid in Acetonitril bildet sich $Ni(CH_3CN)_6TeI_6$. Setzt man Nickelchlorid statt Nickeliodid ein, entsteht die isotype Verbindung $[Ni(CH_3CN)_6]_2[TeClI_5ITeI_6]$. Die Tellur-Iod-Bindungslängen des TeI_6^{2-}-Anions zeigen eine signifikante Abweichung von der Oktaedersymmetrie. Dagegen weisen die Bindungswinkel nur geringe Abweichungen vom Idealwert (90°) auf. Neben Coulomb-Kräften sind Iod-Iod-Wechselwirkungen zwischen Iodatomen verschiedener Anionen festzustellen.

Kupfer(I)cyanid und Tellurtetraiodid im Verhältnis 2:1 reagieren in Acetonitril unter Bildung des neuartigen Heterokomplexes $[CuCNCu(CH_3CN)_5]_2TeI_6 \cdot 2CH_3CN$. Der Komplex besteht aus einer nur wenig verzerrten oktaedrischen TeI_6-Einheit, an die über zwei transständige Iodatome dimere $(CH_3CN)_2CuCNCu(CH_3CN)_3$-Liganden über Kupfer koordiniert sind. Die FIR-Spektren der Verbindungen mit TeI_6-Einheiten lassen sich auf der Grundlage der Schwingungen oktaedrischer Moleküle interpretieren. Die antisymmetrische Valenzschwingung führt zu einer Bande um 150 cm^{-1}.

$Ph_4PTe_2I_9$ kann durch Reaktion stöchiometrischer Mengen von Tellurtetraiodid und Tetraphenylphosphoniumiodid in Methylenchlorid dargestellt werden. $Cu(CH_3CN)_4Te_2I_9$, eine Verbindung, die Anionen des gleichen Typs enthält, kristallisiert langsam aus der Mutterlauge von $[Cu(CH_3CN)_4]_2[I(Te_2I_6)]_2$. Das Kation der Verbindung besteht aus einem Cu^+-Ion, das tetraedrisch von Acetonitril koordiniert wird. Das Anion ist aus zwei Tellur-Iod-Oktaedern aufgebaut, die über eine gemeinsame Dreiecksfläche verknüpft sind. Der Vergleich mit isostrukturellen Übergangsmetall-Ver-

bindungen zeigt, daß wahrscheinlich keine bindenden Wechselwirkungen zwischen den Telluratomen des $Te_2I_9^-$-Anions vorhanden sind. Die schichtartige Packung der Iodatome mit der Schichtenfolge ..ABCDAB.. führt zu Überstruktureffekten. Wie die FIR-Spektren der Verbindungen zeigen, liegen die Valenzschwingungen der terminalen Tellur-Iod-Bindungen im Bereich von 175 cm^{-1} energetisch deutlich höher als die Schwingungen der Tellur-Iod-Brücken um 100 cm^{-1}.

$(BzEt_3N)_4[TeI_4][TeI_6]$ wird durch Umsetzung von Tellur mit Iod und Benzyltriethylammoniumiodid in Acetonitril synthetisiert. Die Verbindung enthält quadratisch-planare TeI_4^{2-}-Anionen, die über Iod-Iod-Wechselwirkungen schichtartig verknüpft sind. Durch die Benzyltriethylammonium-Kationen werden diese Schichten von den oktaedrischen TeI_6^{2-}-Anionen separiert, die ebenfalls über Iodatome quadratischer Oktaederbasisflächen wechselwirken. Hier ergänzen zusätzliche Iodatome die Koordinationssphäre des Tellurs(IV) senkrecht zu den Schichten. Der schichtartige Aufbau der TeI_6^{2-}-Ionen führt zur Aufhebung der Entartung der Valenzschwingungen oktaedrischer Moleküle. Das FIR-Spektrum der Verbindung zeigt nämlich drei intensive Banden, wobei eine von der Valenzschwingung des TeI_4^{2-}-Anions (109 cm^{-1}) stammt.

Läßt man Tellurtetraiodid mit Tetraphenylphosphoniumiodid reagieren, so bildet sich neben $(Ph_4P)_2Te_2I_{10}$ und Ph_4PI_3 auch $(Ph_4P)_2Te_2I_6$. Letzteres entsteht durch die reduzierende Wirkung des Iodids, die sich durch Bildung des sehr stabilen Ph_4PI_3 verstärkt. Diese Verbindung ist aus isolierten Ph_4P^+-Kationen und ebenso isolierten $Te_2I_6^{2-}$-Anionen aufgebaut. Das annähernd planare zentrosymmetrische $Te_2I_6^{2-}$-Anion besteht aus kantenverknüpften TeI_4-Gruppen. Verschieden lange Brückenbindungen legen jedoch die Beschreibung als Assoziation zweier TeI_3^--Ionen nahe.

Bei der Reaktion von Tellurtetraiodid mit Kupfer(I)iodid oder Kupfer(I)cyanid in Acetonitril entsteht $[Cu(CH_3CN)_4]_2[I(Te_2I_6)]_2$. Analoge Umsetzungen in Propio- bzw. Isobutyronitril führen zu Verbindungen, in denen bei sonst gleichem Aufbau jeweils das Lösungsmittel an Cu^+ koordiniert. Während das aus Acetonitril auskristallisierende Produkt einen nach (2 0 1) verzwillingten Kristallbau aufweist, sind die anderen beiden Verbindungen als Einkristalle zu erhalten. Alle drei Verbindungen setzen sich aus $[I(Te_2I_6)]_2^{2-}$-Anionen und Tetrakis(nitril)kupfer(I)-Kationen zusammen. Die Anionen werden aus zwei planaren Te_2I_6-Einheiten gebildet, die über zwei annähernd lineare μ_2-Iod(I)-Brücken senkrecht zu den Te_2I_6-Ebenen verknüpft sind. So ist jedes Tellur(II)atom quadratisch-pyramidal von Iodatomen umgeben. Zwischen zwei parallel angeordneten Te_2I_6-Einheiten verbinden jeweils Iodatome der formalen Oxidationszahl +1 die Tellur(II)atome in einer nahezu linearen Brücke.

(Tag der Promotion: 19. Februar 1987)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Münster
Referent: Prof. Dr. H.J. Schäfer
Korreferent: Prof. Dr. M. Klessinger

Regioselektive Funktionalisierung nichtaktivierter C-H-Bindungen in Steroiden

von Ulrich Appel

Die regioselektive Funktionalisierung nichtaktivierter C-H-Bindungen in Steroiden ist für die Darstellung schwerzugänglicher Zwischenstufen in der Synthese pharmakologisch wertvoller Verbindungen wie Steroidhormonen, Corticoiden und Cardenoliden von großer Bedeutung.

Obwohl in den letzten Jahren die Anwendung biotechnologischer Verfahren zunehmend an Gewicht gewonnen hat, besteht noch immer ein reges Interesse an geeigneten chemischen Reaktionen zur Einführung einer funktionellen Gruppe, zum Beispiel in die 11- und die 14-Position des Steroidgerüstes.

Inhalt der Arbeit war es zu untersuchen, ob die für eine regioselektive Funktionalisierung nötige eindeutige Orientierung zwischen Substrat und Reagenz, analog zu enzymkatalysierten Umsetzungen, auch bei chemischen Reaktionen über schwache zwischenmolekulare Kräfte wie Wasserstoffbrücken oder hydrophobe Wechselwirkungen zu erreichen ist.

Als Modellsubstrate dienten die in Abb. 1 skizzierten wenigsubstituierten Androstanderivate, die ausgehend von käuflichem Epiandrosteron in wenigen Stufen dargestellt werden konnten.

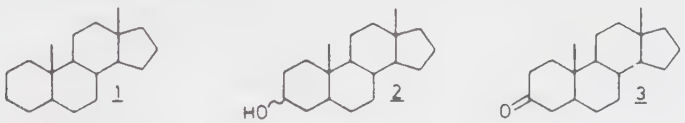


Abb. 1: Modellsubstrate

Zur Funktionalisierung wurden verschiedene Chlorierungsreagenzien eingesetzt, von denen sich die Chlorradikalkomplexe der in Abb. 2 dargestellten aromatischen Verbindungen als am besten geeignet erwiesen.

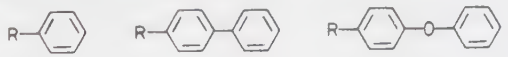


Abb. 2: Chlorradikalträger

Sowohl die Chemoselektivität als auch die Regioselektivität der Funktionalisierung konnte über die Wahl der Substituenten am aromatischen Ring der Komplexierungsmittel beeinflußt werden.

Während die Chemoselektivität allein von der Basizität des aromatischen Ringes und damit vom jeweiligen Substituenten abhing, war die beobachtete Regioselektivität nicht nur vom verwendeten Reagenz sondern in wesentlich stärkerem Maße vom jeweils verwendeten Substrat abhängig. Hierbei spielten sowohl sterische als auch elektronische Effekte eine Rolle.

Beim 5α-Androstan (1) als Substrat konnte mit keinem der verwendeten Reagenzien eine nennenswerte Regioselektivität beobachtet werden. Bei den Hydroxy- (2) und Ketoandrostanen (3) erfolgte der Angriff durch die Chlorradikalkomplexe unsubstituierter Aromaten bevorzugt in 9-Position. Verwendete man Aromaten mit Methylester- Hydroxymethyl- oder Amidresten als Chlorradikalträger, so nahm der Angriff in 14-Position um bis zu 34% zu.

Dieses Ergebnis läßt darauf schließen, daß die Funktionalisierung nicht wie erwartet aus einem Assoziat zwischen Substrat und Chlorradikalkomplex heraus stattfindet. Modellbetrachtungen zur Folge sollte hierbei nämlich bevorzugt die 9-Position angegriffen werden. (siehe Abb. 3a).

Es scheint vielmehr so zu sein, daß sich zwar aus Substrat und Komplexierungsmittel mehr oder weniger stabile Assoziate bilden, die Funktionalisierung jedoch durch freie nichtassoziierte Chlorradikalkomplexe erfolgt. Der Angriff findet hierbei bevorzugt auf das im Assoziat am wenigsten abgeschirmte tertiäre Wasserstoffatom am C-14 statt (siehe Abb. 3b).

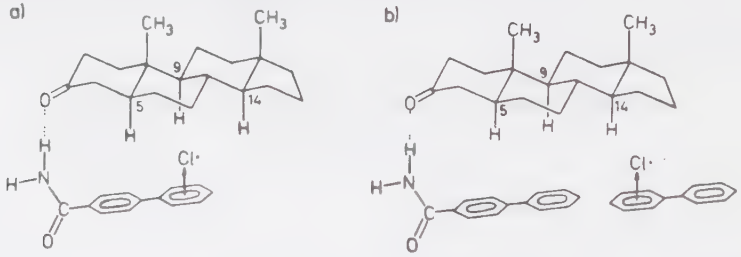


Abb. 3: a) Assoziat zwischen Substrat und Chlorradikalkomplex wie es aus Modellbetrachtungen hervorgeht.

b) Funktionalisierung durch Angriff eines nichtassoziierten Reagenzmoleküls auf ein Assoziat aus Substrat und Komplexierungsmittel

Tag der Promotion: 17.7.1986

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Münster

Referent: Prof. Dr .T. Kauffmann
Korreferent: Prof. Dr. R. Aumann

Neue Organo-Molybdän-Reagenzien für organische Synthesen

von Petra Fiegenbaum

Aus Halogeniden des sechs- und vierwertigen Molybdäns ($MoOCl_4$, MoO_2Cl_2 und $MoCl_4$) werden durch Umsetzung mit je zwei Moläquivalenten Methyllithium in situ Carbonylolefinierungs-Reagenzien gebildet. Als Vorstufe für diese Reagenzien entstehen bei tiefer Temperatur (-70°C) Methylmolybdänverbindungen, die bei Erwärmen auf Raumtemperatur unter Abspaltung von Methan in die thermolabilen, carbonylolefinierenden Komplexe übergehen. Methylgruppen konnten bei der ^{1}H-NMR-spektroskopischen Untersuchung der aus $MoOCl_4$ und MoO_2Cl_2 gebildeten Reagenzien nachgewiesen werden.
Die als Vorstufe angenommenen Methylverbindungen reagieren bei tiefer Temperatur nicht mit Aldehyden und Ketonen. Man kann die Substrate bei tiefer Temperatur zusammen mit den Reagenzien vorlegen und durch Erwärmen die Olefinierung bewirken.
Für die Carbonylolefinierungs-Reagenzien kommen am ehesten die Strukturen $Cl_2Mo(O)=CH_2$, $O_2Mo=CH_2$ und $Cl_2Mo=CH_2$ oder davon abgeleitete Strukturen in Frage.
Das aus $MoOCl_4$ und zwei Moläquivalenten Methyllithium erhaltene Reagenz ist im Gegensatz zu dem aus MoO_2Cl_2 und zwei Moläquivalenten Methyllithium gebildeten Reagenz resistent gegenüber Wasser und Ethanol. Die Empfindlichkeit des letzteren Reagenzes gegenüber Wasser kann durch Zugabe von $NaPF_6$ verringert werden.
Beide Reagenzien zeigen hohe Aldehydselektivität bei Umsetzungen mit Aldehyd/Keton-Paaren. Bei Umsetzungen des aus $MoOCl_4$ und 2 Moläquivalenten Methyllithium gebildeten Reagenzes mit Substratpaaren Hydroxyketon/"Normalketon" wird bevorzugt die

Hydroxyverbindung angegriffen. Dabei zeigt sich bei Umsetzungen mit Substratpaaren aromatisches Hydroxyketon/"Normalketon" eine schwächere Selektivität als bei Umsetzungen mit Substratpaaren aliphatisches Hydroxyketon/"Normalketon".
1,2-Diketone (Benzil, Phenanthrenchinon), Carbonsäureanhydride sowie Nitrobenzol werden von diesem Reagenz nicht angegriffen.
Reagenzien, die aus $MoOCl_4$ bzw. MoO_2Cl_2 und Benzylmagnesiumbromid in situ gebildet werden, übertragen den Benzylidenrest nur in geringem Maße auf Benzaldehyd. Unter reduktiver Eliminierung entsteht aus den Benzylmolybdänverbindungen Dibenzyl (5 - 20%).
Aus Halogeniden des zwei- und dreiwertigen Molybdäns ($MoCl_3$, α-$MoBr_2$ und ß-$MoCl_2$) entstehen bei der Umsetzung mit Methyllithium keine oder nur in sehr geringem Maße Olefinierungs-Reagenzien. Aus $MoCl_3$ und zwei Moläquivalenten Methyllithium entsteht ein Methylierungs-Reagenz, das im Gegensatz zu Methyllithium Pyridin nicht angreift.

Tag der Promotion: 19.2.1987

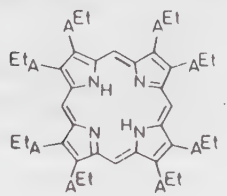
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Münster
Referent: Prof. Dr. B. Franck
Korreferent: Priv.-Doz. Dr. G. Bringmann

Synthese vinylog aufgeweiteter Porphyrine mit ungewöhnlichen Eigenschaften

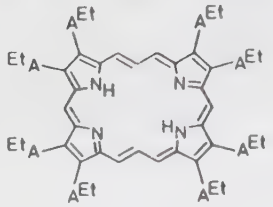
von Martin Gosmann

Gewöhnliche Porphyrine (1) zeichnen sich durch ein aromatisches 18π-Elektronensystem, Farbigkeit, sowie Sensibilisator- und Komplexierungs-Eigenschaften aus. Im Vordergrund dieser Arbeit stand nun die Entwicklung leistungsfähiger Synthesen zu neuartigen, vinylog erweiterten Porphyrinstrukturen mit cyclisch konjugierten 22π- und 26π-Elektronensystemen, die ebenfalls ein ungewöhnliches Eigenschaftsspektrum erwarten ließen. Im Einzelnen erzielte man die folgenden Ergebnisse:

(1)



(2)

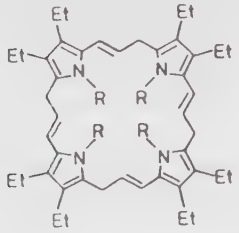


A^{Et} = $CH_2COOC_2H_5$

1.) Über eine gezielte Synthese unter Verwendung von Dipyrrylmethanbausteinen wurde das zweifach vinylog aufgeweitete Porphyrin (2) dargestellt. Das [22]Porphyrin (2), dessen ^{1}H-NMR-Spektrum einen Bereich von 20.1 ppm umfaßt, ist im Sinne eines diamagnetischen Ringstromes aromatisch. Aufgrund der Symmetrie des Moleküls ist die Soret-analoge UV/VIS-Absorption in eine Doppelbande bei 485 nm (ε = 426000) und 505 nm (ε = 342000) aufgespalten, die nach Protonierung von (2) in eine intensive Einzelbande bei 469 nm übergeht.

2.) Für die Darstellung eines neuen 26π-Porphyringerüstes nutzte man die säurekatalysierte Cyclokondensation von 3-(2-Pyrryl)propenolen. Durch Umsetzung entsprechender N-alkylier-

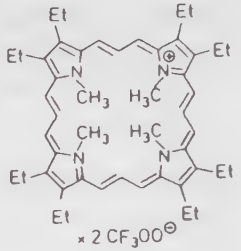
ter Pyrrylpropenole gelang die "biomimetische" Synthese der Makrocyclen (3a-d). N-unsubstituierte Derivate ließen sich dagegen nicht cyclokondensieren.



(3a) R = CH_3
(3b) R = CH_2CH_3
(3c) R = CH_2CH_2Cl
(3d) R = $CH_2C_6H_5$

Et = C_2H_5

(4)



Das aufgeweitete Porphyrinogen (3a) wurde mit Brom zum [26]-Porphyrin dehydriert und zur Charakterisierung in das Bistrifluoracetat (4) überführt. Die rotviolette Verbindung zeichnet sich im UV/VIS-Spektrum durch eine scharfe Absorptionsbande bei 547 nm und einen ungewöhnlich hohen Extinktionskoeffizienten (ε = 909600) aus. Das ^{1}H-NMR-Spektrum überstreicht aufgrund eines großen diamagnetischen Ringstromes einen für organische Verbindungen außergewöhnlich weiten Bereich von 25.3 ppm. Darüber hinaus zeigt das [26]Porphyrin (4), daß die für carbocyclische Annulene bezüglich der Aromatizität angenommene Grenze bei 26 π-Elektronen durch Heterocyclen des Porphyrintyps überschritten werden kann.

3.) 18π-Porphyrine (1) sind als hervorragende Sensibilisatoren für die Singulett-Sauerstoffbildung bekannt und übertreffen dabei sogar die üblicherweise verwendeten Farbstoffe wie Bengalrosa oder Methylenblau. Die neuartigen [22]- und [26]-Porphyrine (2) und (4) wurden daher mittels eines Standardverfahrens auf ihre Sensibilsator-Eigenschaften geprüft. Das [22]Porphyrin (2) zeigte gegenüber dem Porphyrin (1) gleichwertige Sensibilisatoraktivität, während für das Dikation (4), eine etwas verminderte $^1O_2$-Bildung gefunden wurde.

(Tag der Promotion: 19.02.1987)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Münster
Referent: Prof. Dr. A. Heesing
Korreferent: Prof. Dr. B. Franck

Mechanistische Studien zur thermischen und homogen-katalysierten Dehydrierung von 1,4-Cyclohexadien

von Horst Hintze

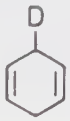
Wasserstoffübertragungen sind in der präparativen organischen Chemie als selektive und schonende Oxidations- bzw. Reduktionsmethoden von großer Bedeutung. Für die Anwendbarkeit und das Verständnis dieser Reaktionen sind umfassende Kenntnisse über deren Mechanismen unerläßlich, für die neben einem synchronen auch ein stufenweiser Verlauf über Ionen bzw. Radikale sowie Ein-Elektronen-Übergänge diskutiert werden.
Gegenstand der Arbeit sind mechanistische Studien zu zwei Arten der Wasserstoffübertragung mit 1,4-Cyclohexadien als Donator:

a) die thermisch induzierte H-Übertragung auf Chinone,
b) die homogen-katalysierte Disproportionierung des 1,4-Cyclohexadiens.

1. Synthesen indizierter 1,4-Cyclohexadiene

Es wurden fünf regio- und stereoselektiv deuterierte 1,4-Cyclohexadiene hergestellt:

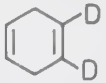
1a



1b

1c

1d



1e

Ihre Synthesen verliefen über eine DIELS-ALDER-Reaktion indizierter 1,3-Butadiene mit trans-ß-Chloracrylsäure und nachfolgende intramolekulare ß-Eliminierung zum 1,4-Cyclohexadien.
Für die Synthesen der stereoselektiv indizierten Butadien-Vorstufen wurden einerseits die unter Retention verlaufende Deuterierung des entsprechend konfigurierten Chlorderivates (bei 1c), andererseits die Stereoselektivität einer Reihe von pericyclischen Reaktionen (bei 1d) ausgenutzt. Position und sterische Anordnung der Deuterium-Atome sowie der für kinetische Messungen

erforderliche hohe Isotopengehalt wurden gesichert.

2. Wasserstoff-Transfer auf Chinone

Als Wasserstoff-Akzeptoren wurden 3,4,5,6-Tetrachlor-1,2-benzochinon (oCA) und 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) mit 1,4-Cyclohexadien in Dioxan umgesetzt. Die Ermittung der Einzel-Isotopeneffekte des geschwindigkeitbestimmenden Schrittes und Tracer-Studien mit 1c und 1d beweisen einen zweistufigen Verlauf über ein intermediäres Ionenpaar.

Nach einer primären Hydrid-Abstraktion erfolgt mit hoher cis-Selektivität die schnelle Übertragung eines Protons von der 3-Position des Diens. Aus der Temperaturabhängigkeit des primären Isotopeneffektes der Hydrid-Abstraktion wurden das Frequenzfaktorenverhältnis und die Differenz der Aktivierungsenergien bestimmt. Die Werte sprechen für eine gewinkelte Geometrie des Übergangszustandes und einen erheblichen Tunnelanteil bei der Hydrid-Übertragung.

3. Homogen-katalysierte Disproportionierung an:

a) kolloidalem Nickel: Kinetische Untersuchungen, Tracer-Studien und die Bestimmung von Isotopeneffekten beweisen einen mehrstufigen Reaktionsverlauf. Über mehrere reversible Schritte wird der Donator adsorbiert und durch oxidative Addition und γ-H-Abstraktion mit hoher cis-Selektivität dehydriert. Die geschwindigkeitsbestimmende Hydrierung erfolgt unter Verlust der molekularen Identität des abstrahierten Wasserstoffes durch das intermediär gebildete Nickelhydrid.

b) einem ZIEGLER-Komplex: Kinetische Untersuchungen zeigen, daß die Disproportionierung an einem katalytisch aktiven Komplex erfolgt, der während einer Induktionsperiode unter Einwirkung des 1,4-Cyclohexadiens aus dem primären ZIEGLER-Komplex gebildet wird. Die Disproportionierung erfolgt ohne Nebenreaktion mit einer um Größenordnungen höheren Geschwindigkeit als beim 1,3-Cyclohexadien. Das konjugierte Dien wird demgegenüber auf Grund der besseren π-Wechselwirkungen bevorzugt vom Katalysator komplexiert und daher in intermolekularer Konkurrenz zum 1,4-Dien primär dehydriert.

(Tag der Promotion: 19.2.1987)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Münster

Referent: Prof. Dr. J. Thiem
Korreferent: Prof. Dr. A. Heesing

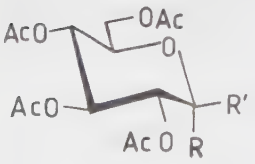
Glycosylfluoride - Neue Methoden zur Darstellung und Anwendung in der Glycosidsynthese

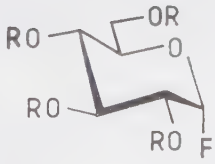
von Matthias Kreuzer

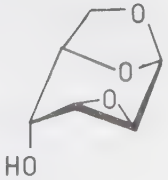
Die Glycosylfluoride sind als interessante Ausgangsverbindungen für Lewissäure-katalysierte Glycosylierungsreaktionen erkannt worden, weshalb die Entwicklung neuer Synthesemethoden sowie die Anwendung der gewonnenen Produkte von besonderem Interesse ist.

In Abwandlung der bekannten Umhalogenierung von α-Glycosylhalogeniden mit Silberfluorid gelangt man bei Verwendung von Kaliumhydrogenfluorid in einfacher Weise zu acylierten 1,2-trans-Fluoriden (z.B. 1→2).

Wegen der bemerkenswerten Basenstabilität der Kohlenstoff-Fluor-Bindung ist eine direkte Umsetzung der in der ungeschützten Form stabilen α-Glycosylfluoride mit verschiedenen Alkylierungsmitteln in Gegenwart von Kaliumhydroxid oder Silberoxid möglich. Damit eröffnet sich in einem Schritt der Zugang zu einer Fülle reaktiver Mono- und Disaccharid-Glycosylfluoride (z.B. 3→4).







1 R = Br, R' = H
2 R = H, R' = F

3 R = H
4 R = Alkyl

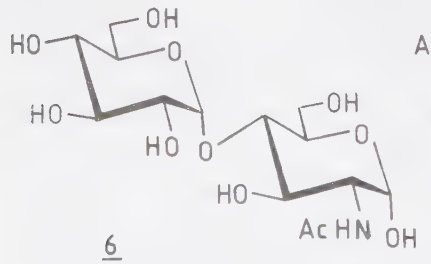
5

Durch Umsetzung ungeschützter Glycosylfluoride mit Natriumazid wird die wichtige Substanzklasse der Glycosylazide erschlossen. Offenbar erfolgt die Bildung von α- oder ß-Glycosylaziden bzw.

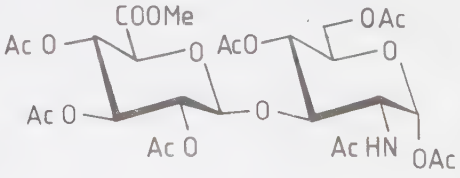
Anomerengemischen nach verschiedenen Mechanismen, so daß durch die Wahl der Reaktionsbedingungen ein Einfluß auf die Produkte möglich ist.

Der Einsatz von Glycosylfluoriden in der Glycosidsynthese wird durch die Aktivierung der C-F-Bindung durch Lewissäure-Katalysatoren wie Titantetrafluorid, Bortrifluorid-Etherat u.a. ermöglicht. Dabei erweisen sich die Metallfluoride der vierten und fünften Gruppen des Periodensystems als wirksame Heterogenkatalysatoren, die eine besonders einfache Aufarbeitung zulassen. An Hand verschiedener Modellverbindungen ergibt sich ein geschlossenes Bild der Verwendungsmöglichkeiten von Glycosylfluoriden in Abhängigkeit von spezifischen Bedingungen. Stereoselektive Reaktionen wie die bevorzugte ß-Anomerenbildung in Acetonitril gegenüber verstärkter ∝-Glycosylierung in Ether sind die Regel, aber nicht generell möglich, so daß der Reaktionsverlauf nicht in jedem Fall vorhergesagt werden kann.

Mit den an Modellen gewonnenen Erfahrungen lassen sich bestimmte Glycosylfluoride gezielt in Synthesen natürlich vorkommender Disaccharide verwenden. Unter anderem werden vorteilhafte Darstellungen des N-Acetyl-maltosamins (6), N-Acetyl-isolactosamins sowie eines Hyalobiuronsäurederivates (7) vorgestellt. Dabei erweisen sich 1,6-Anhydroverbindungen wie das Mannoepoxid (5) als vorteilhafte Reaktionspartner, die eine Einführung der Stickstoff-Funktion in Position 2 ermöglichen. Die Stereochemie der glycosidischen Bindung läßt sich durch geeignete Wahl der Reaktionspartner und -bedingungen in der gewünschten Weise steuern.



6



7

(Tag der Promotion: 17. Juli 1986)

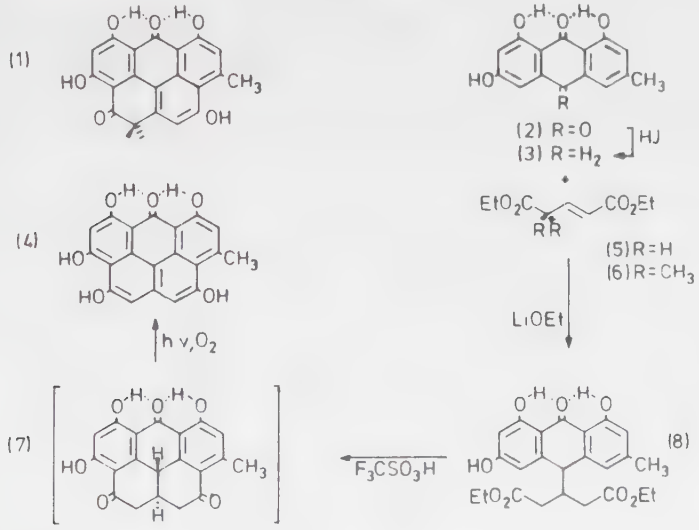
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Münster
Referent: Prof. Dr. Franck
Korreferent: Prof. Dr. Aumann

I. Zur Synthese des Antibiotikums Resistomycin aus Anthrachinonen sowie Untersuchungen zu einer analogen Biosynthese
II. Inhaltsstoffe von Botrytis cinerea

von Christian Laue

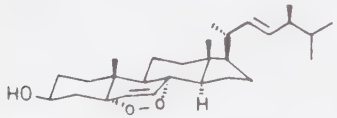
I. Resistomycin (1) ist ein aus Streptomyceten isoliertes, extrem stabiles Antibiotikum mit antiviralen Eigenschaften. Die gemeinsame Teilstruktur mit dem natürlichen, gut zugänglichen Emodin (2) legt nahe, es als Edukt für eine Totalsynthese zu benutzen und zu untersuchen, ob Resistomycin (1) in vivo aus Emodin (2) synthetisiert wird.

Durch Michael-Kondensation von Glutaconsäureester (5) an Emodinanthron (3) und anschließende intramolekulare Friedel-Crafts-Reaktion des Anthrons (8) wurde der Dihydro-aromat (7) dargestellt. Dessen Aromatisierung zum Desdimethyl-resistomycin (4) stellt eines der seltenen Beispiele einer photochemischen Dehydrierung von Carbocyclen dar und schließt die nur dreistufige Synthese mit 62 % Gesamtausbeute ab. Es konnte bewiesen werden, daß die gemi-

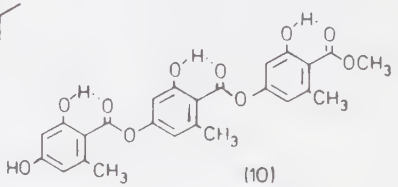


nalen Methylgruppen für die antibiotische Wirkung des Resistomycins (1) essentiell sind, da Desdimethyl-resistomycin (4) antibiotisch inaktiv war. Zur Synthese des Resistomycins (1) selbst wurde erfolglos versucht, Dimethylglutaconsäureester (6) mit Anthronen umzusetzen oder alternativ in einer Diels-Alder-Reaktion an Anthracene zu addieren. Oxoglutaconsäureester, dessen Ketogruppe sich mit Me_2TiCl_2 bismethylieren lassen müßte, reagierte sowohl in der Michael- als auch in der Diels-Alder-Reaktion mit falscher Regioselektivität. Applikation von [u-^{3}T]Emodin (2^*) an den Resistomycin-Produzenten Streptomyces resistomycificus ergab eine so niedrige spezif. Einbaurate (1.6×10^{-4} %), daß dieser Biosyntheseweg ausgeschloßen werden konnte.

II. Die Untersuchung des Pilzes Botrytis cinerea, der auf menschlichen Nahrungspflanzen und insbesondere als "Edelfäule" auf der Weintraube anzutreffen ist, auf Mycotoxine und neue, evt. toxische Inhaltsstoffe war Gegenstand dieses Teils der Arbeit. Durch eine Untersuchung der Extrakte des Mycels von 7 Stämmen nach einem von der IUPAC standardisiertem Verfahren zur Multi-Mycotoxin-analyse konnte beruhigenderweise das Vorhandensein der 19 wichtigsten Mycotoxine ausgeschloßen werden. Isoliert und aufgeklärt wurde u.a. Ergosterin-endoperoxid (9), das wegen seiner Struktur-Analogien zum toxischen Ascaridol ohne besorgniserregenden Befund toxikologisch untersucht wurde. Durch Isolation von Gyrophorsäure-methylester (10) konnte erstmals gezeigt werden, daß außer Flechten auch Pilze in der Lage sind, Hydroxy-benzoesäuren zu Depsiden zu kondensieren.



(9)



(10)

(Tag der Promotion: 29.1.1986)

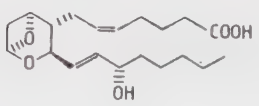
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Münster

Referent: Prof. Dr. J. Thiem
Korreferent: Prof. Dr. Th. Kauffmann

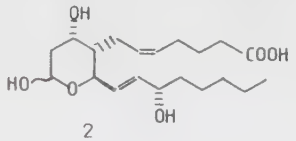
Wege zu enantiomerenreinen Modellverbindungen des Thromboxan A_2

von Holger Mohn

Thromboxan A_2 (1,TXA_2) und sein Hydrolyseprodukt Thromboxan B_2 entstehen in der Arachidonsäurekaskade. TXA_2 zeigt ausgeprägte physiologische Wirkung und bildet zusammen mit dem Prostacyclin ein hämostatisches System zur Kontrolle des Tonus der Blutgefäße und der Aggregation von Blutplättchen in vivo. Das Grundgerüst des TXA_2 bildet eine 1,3-Anhydro-2-desoxy-D-ribo-hexopyranose. Als besonders problematisch bei Synthesen von 2,6-Dioxabicyclo[3.1.1.]heptanderivaten erweisen sich die enormen Hydro-



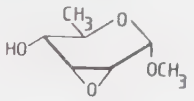
1



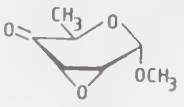
2

lyseempfindlichkeiten solcher Systeme, die allerdings durch stabilisierende elektronegative Substituenten herabgesetzt werden können.

Der Weg zur erstmaligen Synthese enantiomerenreiner ribo- bzw. altro-konfigurierter 1,3-Anhydrozucker verwendet Glucose als Ausgangsmaterial. In einer siebenstufigen Reaktionsfolge wird hieraus Methyl-2,3-anhydro-6-desoxy-α-D-allopyranosid (3) hergestellt, das die Schlüsselverbindung für weitere, unterschiedliche Reaktionswege darstellt.



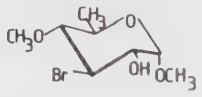
3



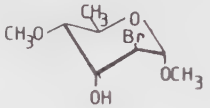
4

Durch Oxidation an Position 4 wird die 4-Ulose 4 erhalten, bei der sich mit Wittig-Reaktionen verschiedene Seitenketten ein-

führen lassen. Weiter waren einige an Position 4 veretherte Komponenten des allo-Epoxids 3 zugänglich. Durch Öffnung des Epoxids mit Lithiumbromid werden mit nur mäßiger Regioselektivität die entsprechenden gluco- bzw. altro- Derivate erhalten.
Nach saurer Spaltung der Glycosidbindung mit Ionentauschern erhält man die zum Aufbau des Oxetanrings geeigneten Vorläuferstufen 5 und 6.

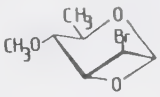


5

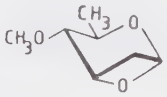


6

Die Komponente 6 kann in einer Variante der Mitsunobu-Reaktion zu dem gewünschten Oxetanringderivat 7 cyclisiert werden. Mit dieser Darstellung liegt die erste enantioselektive Synthese eines ribo-konfigurierten 1,3-Anhydrozuckerderivats vor. Das Molekül wurde durch ^{1}H-NMR-2D-Spektroskopie untersucht, womit eine vollständige und eindeutige Signalzuordnung des neuen 1,3-Anhydrozuckers gelang.



7



8

Für die Geschwindigkeit der Methanolyse von 7 zu den beiden entsprechenden Methylpyranosen wird eine Halbwertszeit von 20 min ermittelt. Vergleiche mit bekannten Substanzen berechtigen zur Annahme von interessanten TXA_2-antagonistischen Wirkungen für 7. Erste Studien zur weiteren Umsetzung von 7 zum 2-Desoxyprodukt 8 waren wegen der Hydrolyseempfindlichkeit des Zielmoleküls noch nicht eindeutig abzuschließen.

Tag der Promotion: 18.12.1986

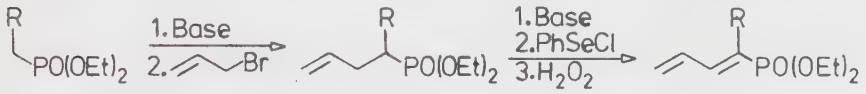
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Münster
Referent : Prof. Dr. W. Flitsch
Korreferent : Prof. Dr. J. Thiem

Mehrstufenreaktionen mit aktivierten Butadienen

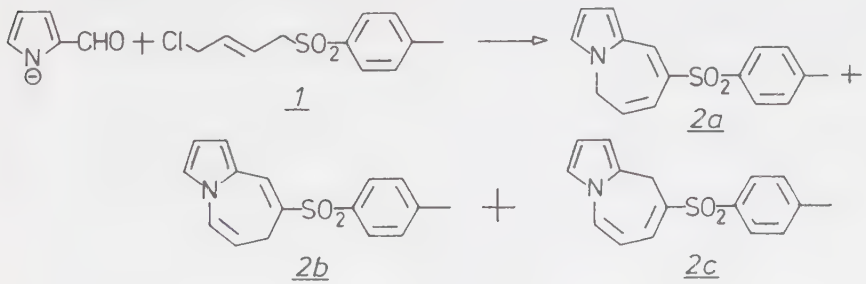
von Jürgen Rosche

Anellierungsreaktionen gehören, besonders in der Naturstoffchemie, zu den wichtigsten Methoden des Chemikers. Konventionellen Synthesen über diskrete Stufen sind oftmals Mehrstufen-Eintopfreaktionen präparativ überlegen und damit das Ziel vieler Arbeiten.

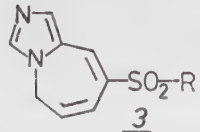
In der vorliegenden Arbeit wurden N-Brückenkopf-bicyclische Verbindungen aus aktivierten Butadienen über Mehrstufenreaktionen angestrebt. Dazu wurde zunächst ein über eine Selenigsäure-Eliminierung verlaufender Syntheseweg für 1-substituierte Butadienylphosphonate entwickelt. Er hat den Vorteil, daß ausgehend von stabilen Butenylphosphonaten die polymerisationsfreudigen Butadiene unter sehr milden Bedingungen in kurzer Zeit erhalten werden können.



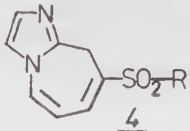
Anschließend wurden die Reaktionsbedingungen zweier im Arbeitskreis entwickelter Mehrstufen-Eintopf-Anellierungsreaktionen optimiert. Dabei zeigte sich, daß Solvenseinflüssen eine weit stärkere Bedeutung zukommt, als einer Variation der Struktur des Anellierungsreagenzes. So ließen sich Ausbeutesteigerungen von 10 auf 72% erreichen. 2-Pyrrolcarbaldehyd reagiert mit dem Chlorbutenylsulfon 1 unter den üblichen Bedingungen in einer Sechsstufen-Eintopfreaktion zu einem Gemisch der Isomeren 4-Azaazulene 2. In Xylol/DMF jedoch entsteht fast ausschließlich das Isomere 2a (45 %).



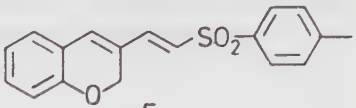
Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen über eine Solvensvariation ermöglichte erstmals die Darstellung der Aza-4-azaazulene 3 und 4, die Konjugationssysteme unterschiedlichen Typs repräsentieren, und des Chromen-Derivats 5.



3

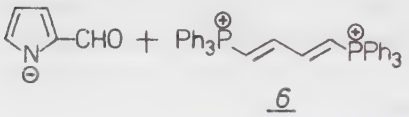


4

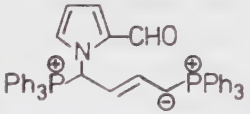


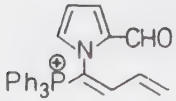
5

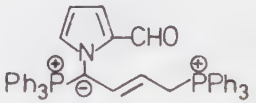
2-Pyrrolcarbaldehyd reagiert mit dem Butadienylbisphosphoniumsalz 6 in einer neuartigen Mehrstufenreaktion zum Pyrrolo-4-azaazulen 7. Für die Reaktion konnte folgender Mechanismus wahrscheinlich gemacht werden :

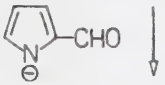


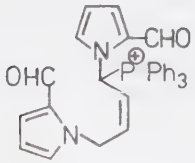
6

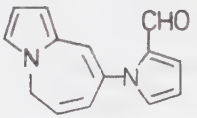


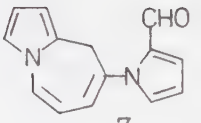












7

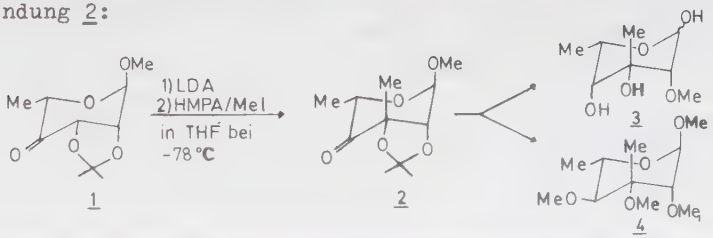
(Tag der Promotion : 18. Dezember 1986)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Münster
Referent: Prof. Dr. A. Klemer
Korreferent: Prof. Dr. A. Heesing

Synthesen C-verzweigter Kohlenhydrate durch elektrophile Addition an Enolaten von Ulosen

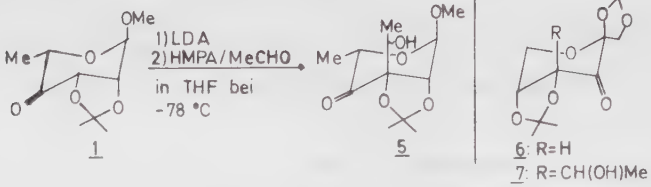
von Helmut Stegt

Es werden zunächst zwei in der Natur vorkommende C-verzweigte Kohlenhydrate, die L-Vinelose (3) und das L-Nogalosid (4), deutlich einfacher als bisher zugänglich gemacht. Der Schlüsselschritt in beiden Synthesen ist die α-C-Methylierung der Ulose 1 mit dem System Lithiumdiisopropylamid (LDA)/Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA)/Methyliodid in Tetrahydrofuran (THF) bei -78 °C zur Verbindung 2:



Reduktion von 2 mit Natriumtetrahydroborat führt ausschließlich zum axialen Alkohol. Nach Umlagerung der Isopropylidengruppe in die 3,4-Position und Methylierung der 2-OH-Gruppe wird die L-Vinelose durch saure Hydrolyse in Freiheit gesetzt.
Das Methylglycosid der L-Nogalose 4 wird aus 2 in vier einfachen Schritten erhalten. Es wird zunächst der Isopropylidenring abgespalten. Die Reduktion des Zwischenstoffes mit Natriumtetrahydroborat ergibt dann den equatorialen Alkohol, der durch vollständige O-Methylierung 4 liefert.
Die bisher beste Synthese der L-Vinelose konnte somit von elf auf sieben Schritte verkürzt werden bei einer Ausbeutesteigerung von 10.8 % auf 21 %, die des Methylnogalosids von 14 Stufen unbekannter Ausbeute auf nur sechs Stufen mit 25 % Gesamtausbeute.

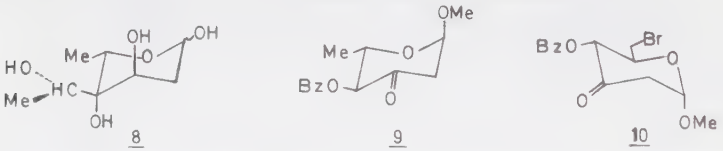
Der zweite Teil der Arbeit befaßt sich mit grundlegenden Untersuchungen zur einstufigen Einführung von 1-Hydroxyethyl-Verzweigungen in Kohlenhydratenolate mit Acetaldehyd als Elektrophil.



1 5 6: R=H 7: R=CH(OH)Me

In Anlehnung an das im Arbeitskreis entwickelte Verfahren (s.o.) wird die Regio- und, soweit dies möglich war, die Stereoselektivität dieser Variante untersucht. Am übersichtlichsten verhalten sich Isopropyliden-geschützte Ulosen. So bilden 1 und 6 die Hydroxyethyl-verzweigten Produkte 5 und 7 in 46 % bzw. 69 %iger Ausbeute.

Zur Synthese des natürlich vorkommenden C-4-hydroxyethyl-verzweigten 2,6-Didesoxyzuckers γ-Octose (8) werden die α-Desoxy-uloside 9 und 10 in die Untersuchungen mit einbezogen.



8 9 10

Die Reaktion liefert jedoch die unerwünschten 2-C-axial- und equatorial-verzweigten Produkte.

Aus den ^{1}H-NMR-Daten läßt sich für die Seitenketten in den 2-C-verzweigten Derivaten eine R-Konfiguration ermitteln.

(Tag der Promotion: 29.1.1987)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Münster

Referent: Prof. Dr. R. Aumann
Korreferent: Prof. Dr. Th. Kauffmann

Darstellung und Reaktionen neuer 1-Molybdäna-buta-1,3-diene

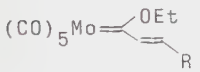
von Hartmut Wiedemann

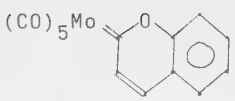
In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß die in der Literatur erwähnten, aber vorher noch nicht isolierten Molybdän-Carbenkomplexe $(CO)_5MoC(OEt)CH_3$ 8b und ihre Homologen leicht zugänglich und stabil sind und Kondensationsreaktionen mit aromatischen Aldehyden entsprechend der Reaktionsgleichung

8b 9a-g

R = Aryl

zu den als Synthesebausteinen neuerdings sehr begehrten 1-Molybdäna-butadienen 9 eingehen. Es wurden folgende Komplexe erstmals isoliert und charakterisiert:





9d

9a: R =

9b: R =

9c: R = C_6H_5-

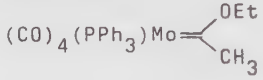
9e: R = C_6H_5-CH=CH-

9f: R = p-$(C_2H_5)_2N$-C_6H_4-

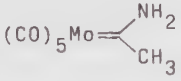
9g: R = p-O_2N-C_6H_4-

Die Kondensation wurde mit Butyllithium als Base oder (bequemer) mit dem System HN^iPr_2/BF_3 erreicht.

Durch Substitution von CO durch PPh_3 bzw. der Ethoxy- durch eine Aminogruppe wurden die Verbindungen 36 und 37 dargestellt, die im Gegensatz zu der als Öl anfallenden Verbindung 8b, gut kristallisieren.

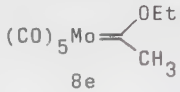


36

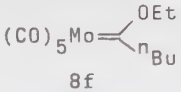


37

36 eignet sich für Kondensationsreaktionen analog 8b, die Reaktionsprodukte konnten allerdings nur mit Mühe gereinigt werden, da sich sich bei der Säulenchromatographie rasch zersetzen. Als Beispiele für Verbindungen, die über eine längere Alkylkette verfügen, wurden die Komplexe 8e und 8f dargestellt.

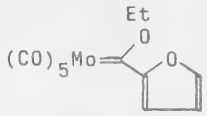


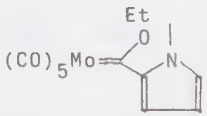
8e



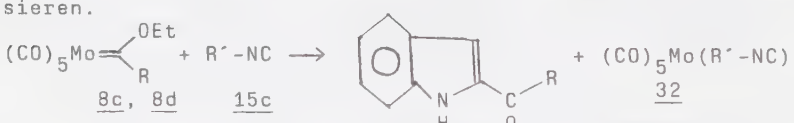
8f

Auch hier erhält man wie im Falle von 8b gelbe Öle. Wegen ihrer offensichtlich großen sterischen Hinderung am -C-Atom, bilden 8e und 8f nur noch mit dem besonders reaktiven Salicylaldehyd 39d Kondensationsprodukte, da der Entropie-Effekt der Ethanolabspaltung sich hier positiv auswirkt.
Weiterhin wurden die neuen Molybdän-Heterocarbenkomplexe 8c und 8d dargestellt.

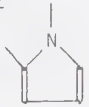




8c und 8d ließen sich mit Phenylisonitril 15c in einer templatgesteuerten Cycloadditionsreaktion zu neuen Indolen kondensieren.



8c, 8d 15c 31a, 31b 32 R´ = C_6H_5

8c, 31a: R = ; 8d, 31b: R = 

(Tag der Promotion: 19.02.1987)

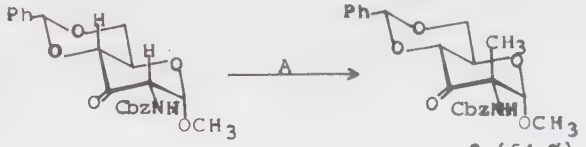
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Münster
Referent: Prof. Dr. A. Klemer
Korreferent: Prof. Dr. D. Thiem

α-Alkylierung von α-Aminodesoxy-kohlenhydrat-ulosen - ein neuer Syntheseweg zu verzweigten Antibiotikazuckern

von Hubert Wilbers

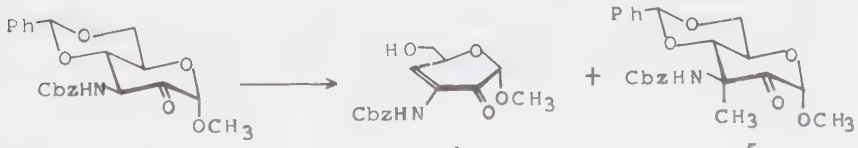
Wie in der Biosynthese können kurze C-Verzweigungen in Kohlenhydratenolate durch α-Alkylierung eingeführt werden. Die Anwendung dieser Methode auf Aminozucker zum Aufbau des, in Antibiotikazuckern vorkommenden, $H_3C-\overset{|}{\underset{|}{C}}-NH_2$ - Strukturtyps ist Gegenstand der Arbeit.

An Glucosaminderivaten werden zunächst Aminoschutzgruppen auf ihre Verwendbarkeit überprüft. Geeignet sind Benzoyl-, Benzyl- und t-Butoxycarbonylreste. Mit LDA in THF bei -78°C, 45 Min., dann Zugabe von HMPA und Methyliodid, ca. 1 h Raumtemp., (Methode A) erfolgt die Alkylierung z. B. an 1 zum Produkt 2 regioselektiv und stereospezifisch axial.



1 2 (64 %)

Aus dem β-Anomeren von 1 wird dagegen bevorzugt Methanol eliminiert, aus der 3-Amino-3-desoxy-2-ulose 3 überraschend Benzaldehyd. Man erhält synthetisch wertvolle Enaminone wie 4, die bei Einwirkung von LDA in Dimethoxyethan (Methode C) in hoher Ausbeute anfallen.

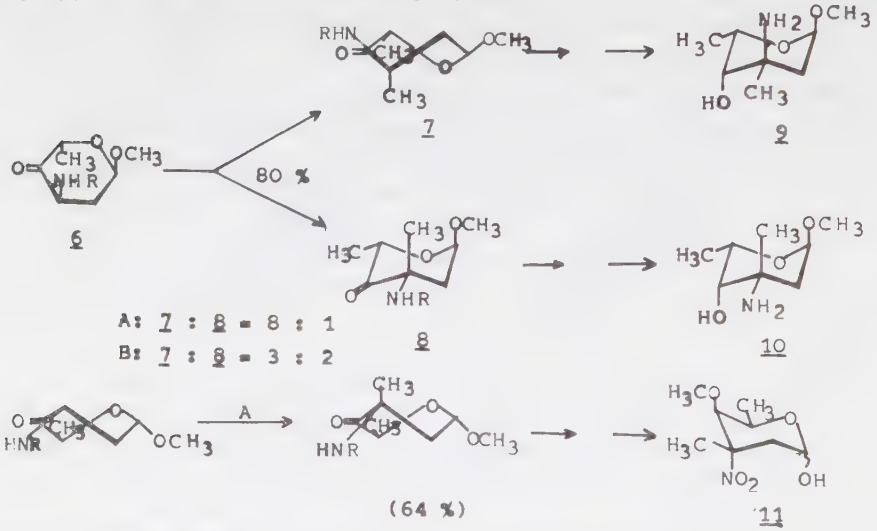


3 4 5

A :	57 %	10 %
B :	--	82 %
C :	74 %	--

Methode B (Zugabe von Kalium-tert-butylat zur Lösung von Ulose und Methyliodid in DMF bei -50°C) ermöglicht jedoch die angestrebte regio- und stereospezifische Alkylierung von 3 zu 5.

Der sterische Verlauf der α-Alkylierung wird durch die Konformation der Edukte bestimmt. Sie erfolgt bei fixierter Sesselkonformation ausschliesslich axial. Ist die Konformation hingegen flexibel, wie bei 3-Amino-2,3,6-tridesoxy-4-ulosen (z. B. 6), so werden die erythro- und threo-konfigurierten alkylverzweigten Produkte 7 und 8 erhalten.
Hier erfolgt die Alkylierung hauptsächlich an der Twistkonformation zu 7, während die Sesselkonformation zu 8 abreagiert.
(Das Konformerengleichgewicht ist abhängig von der N-Schutzgruppe und den Reaktionsbedingungen.)



R = Cbz oder Boc

Die Carbonylfunktionen der C-methylierten Ulosen 7 und 8 lassen sich mit L-Selectrid stereoselektiv zu axialen Hydroxygruppen reduzieren. Mit Natriumborhydrid erhält man equatoriale Alkoholfunktionen. Die Antibiotikazucker aus A 35512 B (9), L-Vancosamin (10), D-Rubranitrose (11), L-Decilonitrose und D-Kijanose werden mit dieser Methode im Vergleich zu den bisherigen Verfahren vereinfacht und in besseren Ausbeuten synthetisiert.

(Tag der Promotion: 18. 12. 1986)

Aus dem Institut für Biochemie der Universität Münster

Referent: Prof.Dr.A.G.Lezius

Korreferent: Prof.Dr.F.Spener

Klonierung des Fettsäurebindungsproteins aus Rinderherz

von Susanne Billich

Zur Klonierung des Fettsäurebindungsproteins (FABP) aus Rinderherz wurde eine cDNA-Bank hergestellt. Dazu wurde mRNA aus Herzgewebe des Rindes isoliert, deren biologische Aktivität durch in vitro-Translation im Reticulocyten-Lysat-System überprüft wurde. Das Vorliegen der FABP-mRNA konnte durch Immunpräzipitation des in vitro-translatierten Proteins nachgewiesen werden. Die Rinderherz-mRNA wurde mit Reverser Transkriptase in cDNA umgeschrieben, die anschließend in das Genom des Bakteriophagen λ insertiert wurde. Als Vektor wurde der Phage λgt11 gewählt, der eine steuerbare Expression der Insert-DNA als Fusionsprotein mit ß-Galaktosidase gestattet. Es wurde eine cDNA-Bank von insgesamt 30.000 voneinander unabhängigen rekombinanten Klonen erhalten.
Die amplifizierte cDNA-Bank wurde mit Hilfe eines Enzym-Immuntests mit affinitätsgereinigten Antikörpern auf FABP-rekombinante Klone untersucht. Immunologisch positive Klone wurden zusätzlich mit einem FABP-spezifischen Oligonucleotid hybridisiert, das aus der Sequenz eines tryptischen Peptids des Rinderherz-FABP abgeleitet worden war. Dieses Screening-Verfahren lieferte einen FABP-rekombinanten Klon, der eine ca. 720 bp große Insertion enthielt. Da die Größe der FABP-mRNA zu ca. 750 Nucleotiden bestimmt wurde, ist das cDNA-Insert des identifizierten Klones ein nahezu vollständiges Transkript der mRNA.
Der Klon wurde durch Untersuchung des exprimierten Fusionsproteins und durch Restriktionskartierung seiner cDNA-Insertion charakterisiert. Partialsequen-

zen der Insert-DNA wurden durch Sanger- bzw. Maxam-Gilbert-Sequenzierung erhalten.

Die FABP-cDNA enthielt ein offenes Leseraster, das bis zum Ende der ermittelten Sequenzen reichte. Ausgehend vom N-Terminus wurden 91 der ca. 138 Aminosäuren des Proteins bestimmt.

Die N-terminale Aminosäure (Valin) des Proteins ist α-N-acetyliert, wie durch Sekundärionen-Massenspektroskopie des N-terminalen tryptischen Fragmentes des Proteins nachgewiesen wurde; das Methionin der Initiation wird posttranslational abgespalten. Ein Sequenzvergleich der Rinderherz-FABP-Partialsequenz mit dem Herz-FABP der Ratte zeigte eine große Übereinstimmung (88 %) zwischen den beiden orthologen Proteinen, während mit den FABP anderer Gewebetypen, z.B. Leber-FABP (37 %) und Darm-FABP (41 %), nur eine geringe Homologie festgestellt wurde.

(Tag der Promotion: 19.2.1987)

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster
Referent: Prof. Dr. G. Lehmann
Korreferent: Prof. Dr. M. Stockhausen

Elektronenspinresonanzuntersuchungen an paramagnetischen Eisen(III)-Defekten in α-Quarz

von Peter Stegger

Ziel dieser Dissertation war es, verschiedene Einbaumöglichkeiten von Eisen(III) in Quarz zu prüfen und realistische Vorschläge für die Struktur dieser Defekte zu machen. Hierzu ist die Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) eine der geeignetsten Methoden, da sie Informationen aus der direkten Umgebung des paramagnetischen Ions liefert, die mit anderen Methoden sonst kaum zugänglich sind. Zwei prinzipiell verschiedene Einbaumöglichkeiten sind in dieser Arbeit untersucht worden. Zum einen die Besetzung eines Zwischengitterplatzes im c-Kanal (interstitieller Einbau), zum anderen der substitutionelle Einbau auf dem Platz des vierwertigen Siliziums, woraus sich die Bezeichnungen I- bzw. S-Zentren ableiten. Das I-Zentrum, von jeher in seiner Natur umstritten, konnte aufgrund neuer Ergebnisse weitaus besser charakterisiert und die Zuweisung auf Zwischengitterplatz voll bestätigt werden. Der Einbau des Eisens geht, das ergeben Überlegungen nach dem Superpositionsmodell (SPM), einher mit dem Einbau von zwei zusätzlichen Liganden (OH^- oder O^{2-}) im c-Kanal, der genügend Platz für den Einbau von Kationen und Anionen bietet, wie zahlreiche Veröffentlichungen belegen. Auf den Platz des Siliziums dagegen paßt das Eisen(III) von seiner Größe her deutlich schlechter. Zur Kompensation der fehlenden positiven Ladung gibt es verschiedene Möglichkeiten, wovon z.B. eine der Ersatz eines O^{2-} durch ein einwertiges Anion (z.B F^-) wäre, eine andere der zusätzliche Einbau einwertiger Kationen in der direkten Nachbarschaft des FeO_4-Tetraeders. Ersteres ist bisher noch nicht beobachtet worden, während die zweite Möglichkeit ein Schwerpunkt dieser Arbeit war. Näher untersucht worden sind dabei die Kationen H^+, Li^+, Na^+, Cu^+ und Ag^+, wobei angemerkt werden muß, daß ein Cu^+- bzw. Ag^+-kompensiertes Eisen(III) in Quarz ESR-spektroskopisch bisher nicht nachgewiesen werden konnte, obwohl es gelang, sichtbare Mengen Cu bzw. Ag in den Eisen-dotierten Quarz mit Hilfe von Elektrolyseexperimenten eindiffundieren zu lassen. Die verbleibenden Kationen H^+, Li^+ sowie Na^+ jedoch bilden mit Eisen(III) die entsprechenden S-Zentren, die vermessen

und durch Auswertung der Hyperfein- und Superhyperfein-Daten und Überlegungen nach dem SPM charakterisiert werden konnten, was letztlich zu konkreten Strukturvorschlägen führte. Vergleiche mit ähnlichen paramagnetischen Zentren in Quarz und theoretischen Berechnungen diamagnetischer Aluminium-Defekte bestätigten die für Eisen(III) erhaltenen Ergebnisse. Eine Sonderstellung nimmt das Na^+ ein. Bei Temperaturen oberhalb 70 K wechselt es seinen Platz derart schnell zwischen zwei äquivalenten Positionen, daß lediglich ein Mittelwert beider Umgebungen zu beobachten ist. Unterhalb 70 K dann ist es in der Nähe eines O^{2-} lokalisiert.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit war die Feststellung und Bestimmung von Kristallqualitäten natürlicher und synthetischer Eisen-dotierter Quarzproben mit Hilfe der ESR und der γ-Beugung. Die natürlichen Kristalle lassen sich grob in zwei Qualitätsklassen einteilen, wobei die Drusenamethyste mit Abstand zu den schlechteren Exemplaren zählen, während Zerrkluftamethyste von ausgezeichneter Qualität sind. Unter bestimmten Bedingungen gezüchtete synthetische Kristalle stehen den Zerrkluftamethysten in der Qualität allerdings in nichts nach. Diese Hochqualitätsquarze waren es, die wegen der äußerst scharfen ESR-Linien einen Großteil der Messungen erst ermöglichten und somit zu den oben erwähnten Ergebnissen nicht unerheblich beitrugen. Ungewöhnlich war bei diesen Kristallen auch die drastische Linienverschmälerung zu tiefen Temperaturen hin, die zu Linienbreiten von weniger als 0,02 mTesla führte.

Die Durchführung dieser Arbeit wurde wesentlich erleichtert durch den Einsatz von elektronischer Datenverarbeitung. Ein eigens entwickeltes Programmpaket, dessen Nützlichkeit in einer Reihe von Fällen nachgewiesen werden konnte, ermöglichte die vollständige Spektrenverarbeitung von der Datenaufnahme über die automatische Signalsuche und Signalerkennung bis hin zum Plotten ganzer Rotationsdiagramme in beliebigem Maßstab und beliebiger Vergrößerung. Ein spezielles Programm mit Algorithmen zur Auflösungsverbesserung und Rauschunterdrückung erweiterte die Möglichkeiten, die die vorhandenen ESR-Geräte boten, erheblich und trug somit zur Auswertung der Spektren in nicht geringem Maße bei. Besonders herausgestellt werden sollte, daß die Methoden der Auflösungsverbesserung und Rauschminderung auf nahezu sämtliche spektroskopischen Methoden anwendbar und daher von allgemeinem Interesse sind.

Tag der Promotion: 29.01.1987

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

Referent: Prof. Dr. G. Blaschke
Korreferent: Prof. Dr. B. Unterhalt

Untersuchungen zum Metabolismus der Enantiomere des Ifosfamid

von Wolfgang Wiedey

Die chromatographische Racemattrennung des Ifosfamid wurde auf ^{3}H-Ifosfamid übertragen. Auf diese Weise konnten ^{3}H-markierte Enantiomere von Ifosfamid in radiochemisch reiner und enantiomerenreiner Form gewonnen werden. Ferner wurde die Synthese radioaktiv markierten Ifosfamids optimiert, sowie ein von Cyclophosphamid her bekanntes Verfahren zur Bildung des 4-Hydroxy-Metaboliten auf Ifosfamid übertragen. Ein chromatographisches Trennsystem, das die getrennte Erfassung von Ifosfamid und Metaboliten ermöglicht, wurde entwickelt.

In Versuchen mit den ^{3}H-markierten Enantiomeren an Mäusen konnten Aussagen über den Metabolismus der Enantiomere gewonnen werden. Während im Sammelurin, in dem ein großer Teil der Metaboliten bereits zersetzt vorliegt, die Unterschiede zwischen den Enantiomeren nur wenig hervortreten, liefert die Untersuchung des zu verschiedenen Zeitpunkten entnommenen Blutes klare Ergebnisse.

So wird Ifosfamid nach Applikation des (+)-Enantiomers geringfügig langsamer eliminiert als nach Applikation des (-)-Enantiomers. Die Metaboliten 4-Hydroxy- und Aldoifosfamid, die für die zytostatische Wirkung verantwortlich sind, werden signifikant stärker nach Applikation des (-)-Ifosfamid gebildet, es liegen etwa 1.7-fach höhere Blutspiegelwerte vor als nach Applikation des (+)-Enantiomers. Das zytostatisch unwirksame 4-Ketoifosfamid wird zwar nur in geringen Konzentrationen,

aber selektiv nach Gabe des (-)-Enantiomers gebildet. Ferner wurde in geringen Konzentrationen 3-Deschlorethylifosfamid nachgewiesen, für das isomere 2-Deschlorethylifosfamid, bei dessen Bildung die radioaktive Markierung metabolisch abgespalten wird, konnte eine Abschätzung gaschromatographisch durchgeführt werden. Danach wird es gegenüber 3-Deschlorethylifosfamid bevorzugt gebildet, offensichtlich überwiegend aus dem (+)-Antipoden.

Für mit dem Urin ausgeschiedenes Ifosfamid konnte eine Enantiomerenreinheit von über 95% nachgewiesen werden.

Aufgrund der nachgewiesenen stereospezifischen Bildung von 4-Ketoifosfamid konnte gezeigt werden, daß eine in der Literatur angegebenene Umwandlung des achiralen Aldoifosfamid in das Diastereomerenpaar 4-Hydroxyifosfamid in vivo nicht stattfindet.

Tag der Promotion: 29.Januar 1987

Aus dem Institut für Lebensmittelchemie der Universität Münster

Referent: Prof. Dr. K. Eichner

Korreferent: Prof. Dr. H.-P. Thier

Bildung und Nachweis von Amadori- und Heyns-Umlagerungsprodukten in Lebensmitteln

von Roland Wittmann

Amadori- und Heyns-Umlagerungsprodukte sind die ersten stabilen und damit analytisch faßbaren Verbindungen, die aus der Reaktion von reduzierenden Zuckern mit Aminosäuren (Maillard-Reaktion) hervorgehen.

Der allgemeine Teil der Arbeit gibt einen Überblick über die Mechanismen der Bildung von Amadori- und Heyns-Umlagerungsprodukten und der sich daran anschließenden Folgereaktionen sowie über die bisher bekannten Analysenverfahren.

Der experimentelle Teil befaßt sich zunächst mit der Entwicklung geeigneter Analysenmethoden zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Umlagerungsprodukte sowie mit deren präparativen Herstellung.

Da die bisher angewandten Verfahren, besonders die Aminosäureanalyse, nicht die Möglichkeit bieten, die in natürlichen Gemischen vorkommenden Fructoseaminosäuren (Amadori-Verbindungen) vollständig zu trennen, wurde für die eigenen Untersuchungen neben der Aminosäureanalyse in erster Linie die Kapillargaschromatographie eingesetzt. Es wurde eine Methode zur gaschromatographischen Trennung von Fructoseaminosäuren als Trimethylsilyl-Oxim-Derivate entwickelt. Über GC/MS-Kopplung wurden die Ergebnisse abgesichert bzw. unbekannte Reaktionsprodukte identifiziert. Mit demselben gaschromatographischen Verfahren können neben den Fructoseaminosäuren auch Mono- und Disaccharide sowie Abbauprodukte wie 3-Desoxyhexosulose und Hydroxymethylfurfural bestimmt werden.

Anhand von Modellsystemen mit Glucose bzw. Fructose und Glycin als Reaktionspartner wurden die Bildungscharakteristika von Amadori- und Heyns-Umlagerungsprodukten erarbeitet und miteinander verglichen.

In sprühgetrocknetem Tomatenpulver wurden acht verschiedene Fruc-

toseaminosäuren identifiziert. Die Konzentrationen der einzelnen Verbindungen betrugen zwischen 0,1 und 1,6 %. Damit lagen im untersuchten Tomatenpulver die nicht proteingebundenen Aminosäuren durchschnittlich zu einem Drittel in Form der Amadori-Verbindungen vor. Als einziges Heyns-Umlagerungsprodukt war Glucoseglutaminsäure nachweisbar. Ihr Gehalt lag mit 0,1 % deutlich niedriger als der Gehalt des entsprechenden Fructosederivats (1,6 %).
Am Beispiel der Produktekette Gerste-Malz-Würze-Bier konnten Bildung und Abbau von Amadori-Verbindungen über einen weiten Temperaturbereich sowohl im wasserarmen Milieu als auch in wäßriger Lösung verfolgt werden.
In den Malzen wurden zehn Amadori-Verbindungen quantitativ bestimmt. Der Gehalt der einzelnen Verbindungen lag im Bereich von 1-25 mg/100 g Malz. Die Amadori-Verbindungen entstehen während des Darrens des Malzes. Aufgrund unterschiedlicher Darrbedingungen unterscheiden sich die Malztypen im Gehalt und im Muster der Amadori-Verbindungen.
Zucker und Aminosäuren sind während des Brauprozesses weitgehenden Veränderungen unterworfen. Dagegen werden die Amadori-Verbindungen während des Maisch- und Kochvorgangs nur teilweise und während der Gärung überhaupt nicht weiter abgebaut. Aus dem Gehalt und dem Muster der Amadori-Verbindungen im Bier können somit Rückschlüsse auf das verwendete Malz gezogen werden.
Bei der Untersuchung von Altbieren wurden im Zusammenhang mit dem Zusatz von Zuckercouleur zwei Substanzen gefunden, die als Desoxyfructosazine identifiziert werden konnten. Diese Pyrazinderivate entstehen bei der Reaktion von Glucose oder Fructose mit Ammoniak und sind in den sog. "Ammoniakcouleuren" in der Größenordnung von einigen Prozent enthalten. Nach eigenen Untersuchungen werden auch die handelsüblichen, zum Färben von Bieren verwendeten Braucouleure unter Zusatz von Ammoniak bzw. Ammoniumverbindungen hergestellt und enthalten ebenfalls Desoxyfructosazine, während diese Substanzen in Farbmalz und Farbebier nicht vorkommen.
Ein Zusatz von Braucouleur zum Bier kann daher über die Bestimmung der Desoxyfructosazine eindeutig nachgewiesen werden, was mit den bisher benutzten Methoden nicht möglich war.

(Tag der Promotion: 29.01.1987)

Aus dem Institut für Mikrobiologie und der Abteilung für Immunologie der Universität Münster

Referent: Prof. Dr. H. Pape
Korreferent: Prof. Dr. E. Kölsch

Klonierung, phänotypische Charakterisierung und Analyse der Effektorfunktionen von antigenspezifischen T Suppressor Lymphozyten

von Joachim Degwert

In CBA/J Mäusen wurde Niedrigzonen-Toleranz gegen das Antigen Rinderserumalbumin (BSA) induziert. Es gelang aus diesen toleranten Tieren BSA-spezifische T-Suppressor (T_s) Lymphozyten zu isolieren und in vitro zu etablieren. Die in vitro etablierte BSA-spezifische T_s-Zellinie BVI wurde erfolgreich kloniert, und für die weiteren Analysen der T_s-Zellklon BVI/5 ausgewählt, der in einem in vitro Suppressionstest die größte suppressive Kapazität aufwies.

Der Zelloberflächen-Phänotyp des T_s-Zellklones BVI/5 wurde wie folgt charakterisiert: Thy-1.2$^+$, Lyt-2.1$^+$, L3T4$^+$, I-A^{k+} und I-E^{k+}.

Die antigeninduzierte Proliferation von BVI/5 T_s-Zellen ist BSA-spezifisch, es treten jedoch signifikante Kreuzreaktionen mit einigen verwandten Serumalbuminen auf. Diese Kreuzreaktivität ist jedoch limitiert, da mit weiteren getesteten Serumalbuminen, sowie unverwandten Antigenen keine Proliferation induziert werden kann.

Die BSA-spezifische Proliferation von BVI/5 T_s-Zellen ist Klasse-II restringiert, d.h. BVI/5 T_s-Zellen erkennen ihr nominelles Antigen BSA in Assoziation mit I-E^k Molekülen auf antigenpräsentierenden Zellen.

Die suppressive Kapazität von BVI/5 T_s-Zellen wurde in einem in vitro Suppressionstest über die Suppression einer in vitro induzierten, BSA-spezifischen Proliferation von Lymphknotenzellen (LNC) aus BSA-immunen CBA/J Mäusen bestimmt. Die Spezifität der Suppression zeigt sich in der Unbeeinflussung der Proliferation

von LNC aus mit Humanem-Gammaglobulin (HGG)-aktivierten CBA/J Mäusen. BVI/5 T_s-Zellen weisen hinsichtlich ihrer Effektorfunktionen ebenfalls eine Kreuzreaktivität auf, die jedoch mit der Kreuzreaktivität während der Induktionsphase, d.h. in Bezug auf die Induktion der Proliferation, nicht übereinstimmt. Eine Sekretion von Suppressorfaktoren durch den T_s-Zellklon BVI/5 konnte nicht nachgewiesen werden.

Um die Interaktion von BVI/5 T_s-Zellen mit anderen an der Regulation einer humoralen Immunantwort beteiligten, regulatorisch wirksamen T-Zellen zu analysieren, wurden die beiden T-Helfer (T_h)-Zellinien THB1 und THB2 in vitro etabliert und charakterisiert. Die BSA-spezifische Proliferation beider T_h-Zellinien wird durch BVI/5 T_s-Zellen, unabhängig von der Klasse-II-Restriktion der beiden Linien suppremiert. BVI/5 T_s-Zellen inhibieren fernerhin die T-Helferaktivität der beiden T_h-Zellinien in einem BSA-spezifischen in vitro T-Helfertest.

BVI/5 T_s-Zellen besitzen zytolytische Aktivität. Die spezifische zytolytische Aktivität von BVI/5 T_s-Zellen ist offensichtlich gegen BSA-spezifische T_h-Zellen gerichtet. Dieses konnte durch Zytolyse der beiden T_h-Zellinien THB1 und THB2 gezeigt werden.

Die in vivo Aktivität von BVI/5 T_s-Zellen wurde durch Zelltransfers in syngene Rezipienten demonstriert. Durch den Transfer von BVI/5 T_s-Zellen in normale Empfängertiere, kann in diesen Tieren immunologische Toleranz in Bezug auf das Antigen BSA induziert werden. Diese immunologische Toleranz kann auf der Ebene antigenspezifischer LNC-Proliferation und humoraler Ebene nachgewiesen werden.

Tag der Promotion: 13. Februar 1987

Aus dem Institut für Mikrobiologie und der Abteilung für Immunologie der Universität Münster
Referent: Prof. Dr. R. Röschentaler
Korreferent: Prof. Dr. E. Kölsch

Monoklonale Antikörper gegen tumorassoziierte Antigene

von Doina Schulze

Ziel der Arbeit war, monoklonale Antikörper (mAk) gegen tumorassoziierte Antigene (TAA) herzustellen. Im ersten Teil dieser Arbeit sollten mAk gegen das Mausplasmozytom ADJ-PC-5 hergestellt werden, um tierexperimentell Möglichkeiten des Einsatzes von mAk in der Tumortherapie und die damit verbunden Probleme studieren zu können. Damit sollte die Voraussetzung für einen möglichen Einsatz von mAk in der Therapie beim Menschen, z.B. bei Patienten mit akuter myeloischer Leukämie (AML), geschaffen werden.
Von 30.000 Mikrokulturen, deren Überstände im zellulären Radioimmunassay (cRIA) untersucht wurden, zeigten 5 eine Ak-Bindungsaktivität an ADJ-PC-5 Zellen. Diese Hybridome ließen sich jedoch nicht expandieren bzw. reklonieren. Experimentell wurde gefunden, daß der Grund hierfür eine Antikörper-abhängige, Zell-vermittelte Zytotoxizität (engl. ADCC) war. Es wurde gezeigt, daß BALB/c Makrophagen, die mit Hybridomzellen in Gegenwart eines anti ADJ-PC-5-Antiserums zusammen inkubiert wurden, Hybridomzellen lysierten. Da der zur Immunisierung verwendete Tumor (ADJ-PC-5) wie auch der Fusionstumor (x63-Ag8) gleiche "Selbst"-Antigene tragen, wurden diese Determinanten auch von den Hybridomen exprimiert. Aufgrund des aggressiven Immunisierungsprotokolls wurden sehr wahrscheinlich auch Ak-produzierende B-Zellen mit Spezifität für Selbst-Antigene aktiviert. Die von ihnen gebildeten Ak konnten somit an die Hybridome binden und die Ak-vermittelte Lyse dieser Zellen in vitro induzieren. Darüber hinaus würde eine Reaktion dieser Autoantikörper in vivo mit Plasmazellen die fehlende Spezifität der Immunseren erklären.
Der zweite Teil der Arbeit befaßte sich mit dem Ziel, mAk gegen Antigene (Ag) auf leukämischen Zellen von Patienten mit akuter myeloischer Leukämie (AML) herzustellen. Das Ziel war auch hier, neue Ak für eine verbesserte Diagnostik und möglicherweise auch für den Einsatz in der Tumortherapie zu finden.

BALB/c Mäuse wurden hierfür mit heterologen AML-Blasten immunisiert. Um die Induktion von Ak gegen Gewebs- und Differenzierungsantigene (die auch von gesunden Zellen exprimiert werden) bzw. gegen individual-spezifische HLA-Antigene zu unterdrücken, wurden die Mäuse neonatal mit normalen Leukozyten eines Patienten oder mit parentalen Leukozyten vorbehandelt, um Toleranz für diese Antigene zu induzieren.
Aus insgesamt 8 Zellfusionen gingen letztlich acht Hybridome hervor, die im cELISA Bindung an AML-Original-Leukämieblasten zeigen. Abhängig von den verschiedenen Testmethoden (ELISA, Cytospin) zeigen fast alle mAk Kreuzreaktivität mit Leukozyten von gesunden Spendern. Ein Ak, TSC3E8 (IgG_{2b}), zeigt jedoch keine Kreuzreaktion mit Normal-Leukozyten. In ersten biochemischen Vorarbeiten wurde gefunden, daß TSC3E8 ein 7/11 KD Antigen präzipitiert. Damit unterscheidet er sich von bislang beschriebenen mAk gegen myelomonzytäre Ag, die durchweg weit größere Moleküle (90-150 KD) präzipitieren. Ob dieser mAk für die Tumortherapie (z.B. autologe Knochenmarkstransplantation) geeignet ist, müssen weitere biochemische Studien mit Normal-Leukozyten und Stammzellen noch zeigen.
Darüber hinaus konnten in dieser Arbeit 8 neue AML-Zellinien etabliert werden. Weltweit sind derzeit ca. 12 myeloide Linien beschrieben worden, und es gilt allgemein als schwierig, sie in Zellkultur zu etablieren, da diese Zellen abhängig von Wachstumsfaktoren proliferieren. Als mögliche Erklärungen für die hohe Etablierungsrate von AML-Linien in dieser Arbeit wurden folgende Ursachen diskutiert: 1. selektive Unabhängigkeit von Wachstumsfaktoren, 2. kurzgeschlossene Rezeptoren für Wachstumsfaktoren, 3. unspezifische Aktivierung dieser Zellen durch Komponenten des MLC-Mediums (z.B. FCS). Die hier etablierten Linien sind der Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen wie z.B. Regulation von Antigenen auf Zellen der myelopoetischen Reihe, biochemische Charakterisierung von Antigenen, Untersuchungen zur Wachstumsregulation sowie zur Expression von Onkogenen.

Tag der Promotion: 13. Februar 1987

Aus dem Institut für Geologie und Paläontologie der Universität Münster

Referent: Prof. Dr. H. Miller
Korreferent: Prof. Dr. K. Poll

Petrographie, Stratigraphie und Paläogeographie der Breccien- und Grobklastika-führenden Serien der Bündner-Schiefer-Serie am NW-Rand des Tauernfensters (Tirol/Österreich).

von Ingrid Brinkmeier

Die Bündner-Schiefer-Serie der Glocknerdecke ist im Untersucungsgebiet durch eine Gesteinsfolge aus verschiedenen Phylliten und an bestimmte stratigraphische Niveaus gebundene grobklastische Breccienserien gekennzeichnet.

Aufgrund ihrer Vergesellschaftung mit typischen Begleitgesteinen konnten die Grobklastika vier verschiedenen Horizonten zugeordnet werden:

1. Resedimente der Gesteinsvergesellschaftung der Bunten Phyllite und ihrer Begleitgesteine; 2.klastische Einlagerungen in pelitischer Normalsedimentation; 3. die Breccienserien i.e.S.; 4. Resedimente der Serie der Grünen/Dunklen Phyllite.

Anhand der variierenden petrographischen Zusammensetzung der klastischen Serien, des wechselnden Geröllinventars und der verschiedenen Ablagerungsmechanismen ließen sich vier Sedimentationsstadien rekonstruieren. Diese spiegeln großregional die fortschreitende paläogeographische und fazielle Evolution der penninischen Geosynklinalentwicklung wider:

Nach der mitteltriassischen Karbonatplattformbildung sind die ersten zwei Sedimentationsstadien der penninischen Geosynklinale (Keuper/Rhätolias) durch überwiegend tonig-siltig-sandige Sedimente charakterisiert. Einlagerungen von (grob-)klastischem Quarzdetritus kennzeichnen einen küstennahen, von einem kristallinen Vorland beeinflußten Ablagerungsraum. Zunächst geringe, dann verstärkte Karbonatklasteneinstreuungen bezeugen die zunehmende Abtragung der Mitteltriaskarbonate infolge der Herausbil-

dung eines verstärkten Reliefs bzw. der fortschreitenden Ausgestaltung des Geosynklinalraumes in Schelf-Abhang-Becken-Bereiche. Während des 3. Sedimentationsstadiums (Lias) wird Karbonatschutt zum vorherrschenden klastischen Material. Starke Reliefunterschiede führen zur gesteigerten Trübestromaktivität, es kommt zur Bildung ausgedehnter Breccienserien. Während des 4. Sedimentationsstadiums (DOgger/Malm) weicht die Phase der verstärkten Schüttung grobklastischen Materials einem Ablagerungsstadium ruhiger und monotoner Pelitserien, Grobklastika treten nur noch untergeordnet auf, es überwiegt ein mäßig kalkiges Sedimentationsmilieu distaler Meeresbereiche.

Die vier Sedimentationsstadien der Bündner-Schiefer-Ablagerungen des Untersuchungsgebietes bilden demnach die Entwicklungsschritte der penninischen Geosynklinalentstehung von der beginnenden Absenkung und Krustenausdünnung einer "rifting"-Phase (=1.Sedimentationsstadium) über den Zeitraum verstärkter Absenkung, gegliederter Trogränder und beginnenden "spreadings" ("Borderland-Phase", "Golf-von-Kalifornien-Phase" = 2. und 3. Sedimentationsstadium) bis zur typischen Beckenentwicklung (= 4. Sedimentationsstadium) ab.

Die Bündner-Schiefer-Serie des Untersuchungsgebietes stellt eine petrographisch-sedimentologisch -paläogeographische nördliche Randfazies der penninischen Geosynklinale dar.

Tag der Promotion: 5.12.1986

Aus dem Institut für Geologie und Paläontologie der Universität Münster
Referent: Prof. Dr. K. G. POLL
Koreferent: Prof. Dr. L. BISCHOFF

"Geochemische und hydrochemische Untersuchungen an Sedimenten und Grundwässern im Einflußbereich einer Deponie"

von Ernst-Werner Hoffmann

Die in Betrieb befindliche Deponie Wehofen bietet sowohl für geochemische Untersuchungen an Lockersedimenten als auch für hydrochemische Analysen des die Deponie unterströmenden Grundwassers gute Voraussetzungen. Anhand des bestehenden Grundwasser-Meßstellennetzes des Deponiegeländes lassen sich der geologische Aufbau des Untergrundes erkennen, geohydraulische Aussagen treffen und sie erlauben die hydrochemische Beurteilung des an- und abströmenden Grundwassers. Die intensive Bearbeitung von Bohrunterlagen der bestehenden Grundwasser-Meßstellen im An- und Abstrombereich und die genaue Aufnahme von fünf neuen Bohrungen ließen den genauen geologischen Aufbau der quartären Niederterrassen-Ablagerungen des Rheins im Deponiebereich erkennen. Die Sedimente des oberen Aquifers geben in ihren sedimentologischen Zusammensetzung ebenso wie in ihrem Sedimentationsgefüge das typische Bild eines fluviatilen Milieus wieder mit Sanden und Kiesen verschiedener Korngrößenzusammensetzung und sandig-schluffigen bis tonig-humosen Einschaltungen. Unterlagert werden diese quartären Lockersedimente von tonig, mehlsandigen Schichten der Lintforter Fazies des oberen Mittel-Oligozän, die den ersten Aquitard im Niederrheingebiet ausbilden.
Diese anthropogen unbeeinflußten Sedimente bieten eine sehr gute Voraussetzung, um den regionalen geochemischen Background zu bestimmen. Durch die Auswahl und den Vergleich geeigneter Aufbereitungsmethoden wird das Problem der Probeninhomogenität untersucht und weitestgehend ausgeschaltet. Unterschiedliche Analysenmethoden gewährleisten eine gute Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Analysen ebenso wie der Vergleich mit Standardreferenz-Materialien. So wird eine Bemessungsgrundlage zur Beurteilung der anthropogenen Belastung der Quartärsedimente des Untersuchungsgebietes anhand dieses regionalen Sedimentstandards erstellt, speziell zur Bewertung der Einflußnahme der Deponieemissionen auf die unterlagernden Sedimente.
Die physiko-chemischen Veränderungen des "Environments" (Sedimente und Grundwässer) einer Deponie sind zurückzuführen auf Sickerwasserimmissionen ins Grundwasser und können dort zu z. T. erheblichen Beeinträchtigungen führen. Die Vielzahl der aus der geohydrochemischen Analytik gewonnenen Meßdaten wurden

mit multivariaten statistischen Methoden ausgewertet. Durch die Anwendung von Korrelations-, Cluster- und Faktoren(Hauptkomponenten)-Analysen wurden Beziehungen zwischen den analysierten Elementen und Parametern sowohl der Grundwässer als auch der Sedimente aufgezeigt. Die Faktorenanalyse (Hauptkomponentenanalyse) leitet hypothetische Größen her, d. h. Faktoren werden extrahiert, die die unterschiedliche chemische Beschaffenheit der Grundwässer und Sedimente widerspiegeln und erklären. Die daraus abgeleiteten Beziehungen der Elemente und Parameter lassen sich auch in der Clusterung der aus den fünf Bohrungen entnommenen Sedimentproben erkennen.

Zur Beurteilung der statistischen Analysen wurden die die Deponie anströmenden Grundwässer und die Sedimente der im grundwasseroberstrom stehenden Bohrungen als geogen bedingte Bezugsgrößen verwandt, die den regionalen "Normalgehalt" wiedergeben. An diesen "background"-Werten werden die Analysendaten der Grundwasserproben im Abstrom der Deponie und der Sedimente der Bohrungen im Grundwasser-Unterstrom gemessen und beurteilt.

Für die Deponie Wehofen wird durch die anthropogene Aufhaldung überwiegend geogenen Materials -in diesem Falle Bergematerial des Steinkohlenbergbaues und untergordnet Hüttenabfälle- eine Veränderung des die Deponie unterströmenden Grundwassers erzeugt. Von Bedeutung für die Veränderungen des Grundwasser-Chemismus sind vor allem die Stoffe oder Stoffgruppen, die in wässriger Lösung aus der Deponie herausgeführt werden können. So findet eine Aufsalzung des Grundwassers durch Chloride und Sulfate statt, deren Konzentration im Grundwasser seit Aufbringung von Feinbergen zur Abdeckung der Halde West ansteigende Tendenz zeigt.

Die geochemischen Untersuchungen der Sedimente aus den Bohrungen erbrachten keinen Hinweis auf anthropogene Beeinflussungen durch die Sickerwasseremissionen des Deponiekörpers. Die gegenüber dem regionalen geochemischen Hintergrundwert erhöhten Gehalte an Cd, Pb und Zn in den obersten Bodenschichten sind im wesentlichen auf Belastungen durch Immissionen des Straßenverkehrs und der umliegenden Industrien zurückzuführen.

Zusammenfassend folgt aus den Ergebnissen, daß von der betrachteten Deponie im Grundwasserabstrom eine Beeinträchtigung durch anorganische Stoffe (Aufsalzung) ausgeht. Bei den als toxisch nach den EG-Richtlinien eingestuften Stoffen, wie z. B. As, Be, Cd, Cr, Ni, Pb, V u.a.,liegen die Konzentrationsmittelwerte nahe der Nachweisgrenze und damit weit unterhalb der zulässigen Höchstkonzentrationen der EG-Richtlinie und den Bestimmungen der Trinkwasserverordnung.

(Tag der Promotion: 13.2.1987)

Aus dem Institut für Geologie und Paläontologie der Universität Münster

Referent: Prof. Dr. B. Engels

Korreferent: Prof. Dr. U. Rosenfeld

Die Tektonik des Turon bei Lengerich/Westf. als Ergebnis einer neu entwickelten photometrischen Untersuchungsmethode zur Feinstratigraphie

von Manfred Richter

Die im Kalksteinbruch der DYCKERHOFF Zementwerke AG in Lengerich/Westf. ausstreichenden Kreidefolgen der Lamarcki- und Scaphitenpläner wurden, auf der Grundlage des Standardprofiles LOTZEs (1953), feinstratigraphisch revidiert.

Hierfür wurde eine neue Bestimmungsmethode, das photometrische Schnittbildverfahren, entwickelt. Das Ergebnis machte größtenteils die Korrektur früherer Kartierungen notwendig. So liegt die feinstratigraphische Zuordnung der im Arbeitsgebiet befindlichen mittel- und oberturonen Schichten durchweg um 40 bis 60 KS-Einheiten tiefer als bisher angenommen. Die bislang ausgewiesenen Lamarcki- und Scaphitenpläner im tektonisch Hangenden der großen Überschiebung wurden als Labiatus-Mergel identifiziert.

Die tektonischen Untersuchungen bestätigen hinsichtlich des zeitlichen Ablaufes die von LOTZE (1953) und ROSENFELD (1963) getroffenen Feststellungen. Beide Autoren beschrieben auch die kinematischen Tendenzen dem qualitativen Inhalt nach zutreffend, doch können die quantitativ bezifferten Beträge nicht mehr aufrecht gehalten werden.

Besonders die an der großen Überschiebung genannten Überschiebungs- und Einengungsweiten reduzieren sich in den Maximalwerten z.T. um mehr als die Hälfte. Die räumlich detaillierte Aufnahme des Untersuchungsgebietes separierte tektonische Sonderformen heraus, die, verbunden mit einer Zunahme der großräumigen Gesamteinengung nach SE, in der Ausbildung von Querwellen gipfeln. Der gesamte strukturelle, auch der nichtherzynisch orientierte, Verband gehört einem allgemeinen herzynischen Bauplan an, der in drei Hauptphasen, die wiederum in Einzelabschnitte zerlegt werden können, gliederbar ist.

Das strukturschaffende Moment ist in subherzynen Bewegungen zu suchen, die den Karbon - Horst des Hüggel im NE über eine Strecke von mehr als 1000 m an die Oberfläche aufdringen ließen.

Hinweise auf ältere, den Baustil nicht beeinflussende Bewegungen geben interne Schichtverstellungen von begrenzter Ausdehnung (frühdiagenetisch verstellte Sedimente) in den turonen Kreidefolgen des Arbeitsgebietes.

Literaturverzeichnis:

LOTZE, F. (1953): Die Tektonik der Oberkreidezone bei Lengerich. - Geotekt.Forsch., 9/10: 18 - 50, 39 Abb., 2 Tab., 3 Taf.;Stuttgart.

ROSENFELD, U.(1963): Bau und Entwicklung einer Überschiebungszone bei Lengerich (Westf.). - N. Jb. Geol. Paläont., Abh., 117: 315 - 339, 6 Abb., 1 Taf.; Stuttgart.

(Tag der Promotion: 13.2.1987)